ÖSTERREICHISCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE

MONATSHEFTE FÜR CHEMIE

UND VERWANDTE TEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN VON
L. EBERT G. F. HÜTTIG F. WESSELY

SCHRIFTLEITUNG
F. GALINOVSKY

84. BAND, 2. HEFT
MIT 49 TEXTABBILDUNGEN
(AUSGEGEBEN AM 15. APRIL 1953)

UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY
Serial Records
2550 The Mall
Honolulu, Hawaii 96822

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1953

Mh. Chem.

Die Österreichische Akademie der Wissenschaften
Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse
Sitzungstage:
23. IV., 7. V., 11. und 25. VI. 1953

Monatshefte für Chemie

1. Die Zeitschrift erscheint in einzelnen Heften, am 15. jeden Monats gerader Zahl; die während eines Jahres erschienenen Hefte bilden einen Band. Der Preis eines Heftes richtet sich nach Umfang und Herstellungskosten. Für das Ausland gelten Auslandspreise.

2. Als Beiträge kommen nur Originalarbeiten bis zu höchstens 20 Druckseiten in Betracht. Jeder Arbeit soll eine kurze Inhaltsangabe (bis zu 15 Zeilen) vorangestellt sein. Das Institut, aus dem die Arbeit stammt, oder die Adresse des Verfassers muß genannt sein. Polemische Arbeiten werden nur aufgenommen, insoweit sie tatsächliche Richtigstellungen enthalten.

3. Der Text soll so kurz als nur möglich gefaßt sein; Abbildungen, Tabellen sind auf das äußerste zu beschränken, chemische und mathematische Formeln sind möglichst raum- und zeilensparend zu gestalten. Den Titel bitten wir von vorneherein in der in den Mh. üblichen Form, Zitate nach dem Muster: Mh. Chem. 80, 233 (1949) zu schreiben. Zweckmäßige Verwendung von Kleindruck, besonders für experimentelle Teile, gute Textierung von Abbildungen und Tabellen hilft Raum sparen.

4. Alle Manuskripte sind an den Schriftleiter Prof. Dr. *F. Galinovsky*, Wien IX, Währingerstraße 38 (A 11-5-14 und A 11-5-15) zu senden, der den Tag des Posteinganges bestätigt. Die Herausgeber prüfen die Einsendungen und entscheiden über die Aufnahme. Die Drucklegung erfolgt in der Reihenfolge des Einlaufs, insoweit die Korrekturen pünktlich erledigt werden (s. Ziff. 7).

5. Kurze Mitteilungen (bis zu 4 Druckseiten), die als solche zu bezeichnen sind, werden, sofern ihr Inhalt ein besonders rasches Erscheinen rechtfertigt, außerhalb der normalen Reihenfolge in das jeweils nächste Heft aufgenommen. Für Prüfung und Aufnahme gilt sonst Ziff. 4.

6. Mit der Annahme des Manuskriptes geht das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag über, und zwar bis zum 31. Dezember des Jahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Daher können nur Arbeiten aufgenommen werden, die vorher an keiner Stelle veröffentlicht wurden und die sich der Verfasser verpflichtet, auch später nirgends anders zu veröffentlichen.

7. Die Verfasser erhalten die Umzeichnungen der Abbildungen und eine Fahnenkorrektur; die Umzeichnungen sind beschleunigt zu korrigieren; die Fahnenkorrektur ist mit den eingeklebten Ätzabzügen der Abbildungen und dem Manuskript an den Verlag zurückzusenden. Unpünktlichkeit einzelner Autoren in der Erledigung von Korrekturen darf die regelmäßige Ausgabe der Hefte nicht stören; verspätet einlaufende Korrekturen können daher die Einreihung der Arbeit in das nächste Heft zur Folge haben. Korrekturen, die von nachträglichen Änderungen des Manuskripttextes herrühren und 10% der Satzkosten überschreiten, werden dem Autor in Rechnung gestellt. Revisionen werden grundsätzlich nicht geliefert.

8. Die Verfasser erhalten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Bis zur Gesamtzahl von 125 werden Sonderdrucke nur dann geliefert, wenn sie beim Verlag bei der Rücksendung der Fahnen bestellt wurden; die Kosten hiefür sind dort im eigenen Interesse vorher zu erfragen.

9. Zur raschen Veröffentlichung ihrer Arbeiten können die Autoren durch möglichst knappe Fassung der Texte selbst am wirkungsvollsten beitragen.

Die Herausgeber und die Schriftleitung behalten sich ausschließlich das Recht vor, die von ihnen für nötig erachteten Kürzungen und Änderungen in den Texten vorzunehmen, sowie gegebenenfalls die Zusammenfassung mehrerer kürzerer Mitteilungen verwandten Inhalts zur Ersparung von Raum vorzuschlagen.

Herausgeber, Schriftleitung und Verlag

Inhaltsverzeichnis

84. Band / 2. Heft

Physikalische, anorganische und analytische Chemie.

Seite

Abel, E. Notiz über die Rolle des Radikals HO_2 im System Wasserstoffsuperoxyd, Ferroion, Ferriion. (Kurze Mitt.) 416

Abel, E. Notiz zur Katalyse von Wasserstoffsuperoxyd durch Ferriion. (Kurze Mitt.) 419

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Viskositätszahl-Molekulargewichts-Beziehung für Cellulose und Untersuchungen von Nitrocellulose in verschiedenen Lösungsmitteln.

Von

E. H. Immergut, J. Schurz und H. Mark.

Aus dem Institute of Polymer Research, Polytechnic Institute of Brooklyn, Brooklyn 2, N. Y.

Mit 15 Abbildungen.

(Eingelangt am 31. Mai 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juni 1952.)

Von sehr verschiedenen technischen Cellulosen wurden die Viskositäten in Cu-äthylendiaminlösungen, von den aus gleichem Material gewonnenen Nitrocellulosen die osmotischen Drucke in Aceton, die Zähigkeiten in Aceton, Äthylacetat und Äthyllactat bestimmt, um zur Viskositätszahl-Molgewichts-Beziehung der Primärcellulosen zu gelangen. Die Viskositäten werden gesondert diskutiert.

Einleitung.

Die nachfolgende Arbeit wurde mit der Absicht unternommen, eine rasche Charakterisierung technischer Cellulosen zu ermöglichen. Da die mechanischen Eigenschaften einer hochpolymeren Substanz zu einem großen Ausmaß vom Molgewicht abhängen, so ist es natürlich von Interesse, das letztere rasch und möglichst genau bestimmen zu können. Bei den meisten Hochpolymeren kann man das Molgewicht direkt mittels der osmotischen Methode bestimmen, jedoch gelang es bei der Cellulose bisher noch nicht, solche Messungen erfolgreich durchzuführen, da die üblichen Membranen vom Lösungsmittel angegriffen werden. Andere absolute Methoden, wie z. B. Lichtstreuung oder Sedimentations- und Diffusionsgeschwindigkeit, sind bei Celluloselösungen ebenfalls schwer anwendbar und benötigen außerdem komplizierte und teure Meßinstrumente. Für Industriezwecke ist es aber wünschenswert, auf kurzem Wege das Molgewicht oder eine ihm verwandte Größe zu bestimmen. Eine solche Größe ist die Viskositätszahl (intrinsic viscosity) $[\eta]$, welche

zum Molgewicht eines Hochpolymeren in einer einfachen Beziehung steht. Diese Beziehung wurde zuerst von *Staudinger*[1] in der Form:

$$[\eta] = K_m M \tag{1}$$

geschrieben. Später stellten *Kuhn, Houwink* und *Mark*[2] eine allgemeinere Formel auf:

$$[\eta] = K M^a. \tag{2}$$

Um aber an Hand der Viskositätszahl das Molgewicht ermitteln zu können, muß die Viskosität zuerst mit Lösungen bekannten Molgewichtes geeicht werden. Bei der Cellulose ist nun diese Eichung, das heißt die Bestimmung der Konstanten K und a in Gl. (2), nicht direkt möglich und man verwandelt deshalb die Cellulose in ein Derivat, dessen Lösung die osmotische Membran nicht angreift. Solch ein Derivat ist die Nitrocellulose, deren Molgewicht in einem organischen Lösungsmittel, wie Aceton, auf osmotischem Wege bestimmbar ist. Hierbei geht man von dem Gesichtspunkt aus, daß bei dieser chemischen Umwandlung der Polymerisationsgrad P unverändert bleibt, das heißt daß kein Kettenabbau stattfindet. So wurde z. B. von *Gralèn*[3] gezeigt, daß bei sorgfältiger Nitrierung unter milden Verhältnissen fast keine Kettenglieder zerstört werden und daß daher der Polymerisationsgrad der Nitrocellulose mit dem der Primärcellulose identisch ist. Es ist daher möglich, eine Beziehung zwischen dem Polymerisationsgrad der Nitrate und der Viskositätszahl der Ausgangscellulosen aufzustellen, indem man den osmotischen Druck der Nitrate in Aceton und die Viskositätszahl der Cellulosen in Cupriäthylendiamin (CED) bestimmt.

In dieser Arbeit wird eine solche Beziehung aufgestellt und ihre Genauigkeit geprüft, indem Cellulosen verschiedenen Ursprungs und von weit verschiedenem Molgewicht ($90 < P < 3000$) untersucht wurden. Es war dank verbesserter Instrumente und Auswertungsmethoden und dank der Verschiedenheit der untersuchten Cellulosen zu erhoffen, eine ziemlich genaue und in weitem Umfange anwendbare Gleichung aufstellen zu können.

Für alle untersuchten Proben fanden wir eine Beziehung der Form von Gl. (2) gültig, in welcher sich die Konstanten K und a nur wenig mit dem für die Nitrate verwendeten Lösungsmittel ändern.

Um diese Konstanten auch unabhängig vom Instrument des Untersuchers zu machen, wurde die Abhängigkeit der Viskositätszahl vom

[1] *H. Staudinger*, Die hochmolekularen organischen Verbindungen. Berlin: Springer-Verlag. 1930.

[2] *W. Kuhn*, Kolloid-Z. **68**, 2 (1934); **76**, 258 (1936). — *R. Houwink*, J. prakt. Chem. **157**, 15 (1940). — *H. Mark*, Der feste Körper. Leipzig: Hirzel. 1938.

[3] *N. Gralèn*, Dissertation. Uppsala, 1944.

Geschwindigkeitsgefälle des Viskosimeters und auch die Molgewichtsgrenze, unter welcher dieser Effekt unmerklich wird, ermittelt. Der Einfluß des Geschwindigkeitsgefälles auf die Viskositätszahl wird im theoretischen Teil dieser Arbeit eingehender diskutiert.

Experimenteller Teil.

1. Viskositätsmessungen.

Zur Bestimmung der Viskositätszahl der Ausgangscellulosen in Cupriäthylendiamin wurden *Ostwald-Fenske*-Viskosimeter benützt, welche ein Gefälle von ungefähr 1000 sek^{-1} hatten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Wie man sieht, stimmen die in verschiedenen Laboratorien ausgeführten Messungen gut überein.

Nach Nitrierung der Cellulosen wurde die Viskositätszahl der Nitrate in den drei verschiedenen Lösungsmitteln Aceton, Äthylacetat und Äthyllactat bestimmt. Für diese Messungen wurden „Verdünnungsviskosimeter" nach *Alfrey, Goldberg* und *Price*[4] benützt. Das Geschwindigkeitsgefälle war ebenfalls gegen 1000 sek^{-1}.

Der Vorteil dieses Instrumentes liegt darin, daß die beim *Ostwald*-Viskosimeter zwischen verschieden konzentrierten Lösungen notwendige Reinigung wegfällt, da die Lösung im Instrument verdünnt wird. Das Viskosimeter wird zuerst für 4 oder 5 verschiedene Volumina (z. B. 5, 7,5, 10, 15, 20 ml) mit reinem Lösungsmittel geeicht. Dann pipettiert man 5 ml der konzentriertesten Lösung in das Viskosimeter. Um weniger konzentrierte Lösungen zu erhalten, wird einfach reines Lösungsmittel zugegeben, wobei das Volumen dieser Zugabe so gewählt wird, daß für das Gesamtvolumen eine Eichmessung mit reinem Lösungsmittel vorliegt. Nach jeder Lösungsmittelzugabe wird die im Viskosimeter befindliche Lösung mit einem schwachen Strom von Stickstoff durchgemischt; bei leichtflüchtigen Lösungsmitteln mit entsprechender Vorsicht und unter Verwendung eines Viskosimeters mit kurzer Durchflußzeit (für Aceton etwa 100 sek). Für die untersuchten Nitrocellulosen wurden meist Ausgangslösungen von 0,2 g/100 ml verwendet.

Aus den Durchflußzeiten bei verschiedenen Konzentrationen wurden die spezifischen Viskositäten berechnet, aus diesen die Viskositätszahl durch lineare Extrapolation eines Auftrags von $\log \eta_{sp}/c$ gegen c ermittelt (Abb. 1). Die Ergebnisse für drei Lösungsmittel sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Auch hier stimmen die Resultate der verschiedenen Laboratorien ziemlich gut überein. Die k'-Werte aus der *Huggins*schen Gleichung:

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k' [\eta]^2 c \qquad (3)$$

wurden errechnet und sind ebenfalls auf Tabelle 1 angeführt.

Bei Lösungen von Nitrocellulosen müssen verschiedene Vorsichtsmaßregeln eingehalten werden, um reproduzierbare und einwandfreie

[4] *T. Alfrey, A. I. Goldberg* und *J. A. Price*, zitiert von *E. B. Fitzgerald* und *R. M. Fuoss*, Ind. Eng. Chem. **42**, 1603 (1950).

Tabelle

Nitratprobe Nr.	Cellulose-Herkunft	Fraktionierung	% N	Osm. Messungen an Nitrocellulosen		Viskositäts- in	
				$\overline{M_n}$ osm. 25,0° C B. P. I.	$\overline{DP}$ osm.	$[\eta]$ 25,0° C B. P. I.	$\frac{\eta_{sp}}{c}$ vs C Neigung
MS 45	Gealterte Alkalicellulose, Holzzellstoff	teilw. frakt.	—	27000	90	1,12	0,2
MS 64	du P 200	unfrakt.	—	34000	115	1,45	1,00
MS 82	Gealterte Alkalicellulose, Baumwoll-Linters ...	frakt.	—	35000	120	1,29	0,98
MS 46	Gealterte Alkalicellulose, Baumwoll-Linters ...	teilw. frakt.	—	54000	180	2,32	2,7
MS 54	Autoreifen-Kord.	unfrakt.	13,92	78000	260	2,95	3,33
MS 42	du P # 1	unfrakt.	—	80000	265	3,00	7,0
MS 37	Autoreifen-Kord.	frakt.	—	90000	300	3,15	7,7
MS 63	du P IA.....	unfrakt.	13,74	90000	300	3,58	8,01
MS 65	du P 400	unfrakt.	13,88	100000	335	3,65	7,7
MS 83	Autoreifen-Kord.	frakt.	—	137000	460	4,70	11,15
MS 66	du P 600	unfrakt.	13,92	140000	465	5,63	12,45
MS 47	Gealterte Alkalicellulose, Baumwoll-Linters....	teilw. frakt.	—	165000	550	6,35	23,0
MS 52	Viskose, Baumwoll-Linters....	unfrakt.	13,98	190000	635	6,81	17,2
MS 84	Holzzellstoff	frakt.	—	194000	650	7,10	27,8
MS 67	du P 800	unfrakt.	13,90	207000	690	7,14	22,8
MS 51	91,5 α Holzzellstoff	unfrakt.	13,88	240000	800	8,04	33,0
MS 38	Holzzellstoff	frakt.	—	260000	865	8,65	46,0
MS 50	94,5 α Holzzellstoff	unfrakt.	13,93	270000	900	9,00	51,0
MS 39	Baumwoll-Linters	frakt.	—	270000	900	8,89	50,0
MS 43	du P # 2	unfrakt.	—	290000	965	9,6	56,1
MS 85	Baumwoll-Linters	frakt.	—	292000	975	9,4	54,5
MS 49	99 α Holzzellstoff	unfrakt.	13,96	300000	1000	10,4	63,0
MS 68	du P # 4	unfrakt.	—	300000	1000	9,78	53,2

1.

messungen an Nitrocellulosen								Viskositätsmessungen in CED an Cellulosen		
Aceton		in Äthyllactat		in Äthylacetat						
k'	$[\eta]$ 25,0° C *du Pont*	$[\eta]$ 25,0° C B. P. I.	$[\eta]$ 25,0° C *du Pont*	$[\eta]$ 25,0° C B. P. I.	$[\eta]$ 20,0° C *Rayonier*	$\overline{DP}$ *Rayonier* ($K = 75$)	$\frac{\eta_{sp}}{c}$ vsC Neigung	$[\eta]$ *du Pont*	$[\eta]$ *Rayonier*	Cellulose $\overline{M}_n$
0,16	1,04	1,19	1,27	1,38	1,35	101	—	—	0,82	14600
0,48	1,42 *Herc.* (1,54)	1,59	—	1,65	1,62	212	0,555	1,00	1,01	18600
0,59	—	—	—	—	1,56	117	—	—	1,05	19500
0,50	2,19	2,86	2,96	3,26	3,22	242	—	—	1,68	29000
0,38	—	3,97	—	4,47	4,50	338	—	—	2,18	42000
0,78	—	3,55	4,04 *Herc.* (4,22)	—	4,5	335	1,25	2,28	2,24	43000
0,78	3,44	4,39	4,46	—	5,07	380	1,96	—	2,41	49000
0,63	4,04	4,44	—	5,10	5,0	375	—	2,28	2,34	49000
0,58	4,23	4,70	—	5,32	5,02	377	1,64	2,32	2,30	54000
0,51	—	—	—	—	6,07	455	—	—	2,85	74000
0,39	5,82 *Herc.* (5,62)	6,31	—	—	7,28	545	2,41	3,20	3,16	76000
0,57	6,59	8,15	7,80	—	9,27	695	—	—	4,02	89000
0,37	—	8,13	—	(13,1)	(13,1)	980	—	—	5,48	103000
0,55	—	—	—	—	9,49	712	—	—	3,90	105000
0,45	7,51	9,52	—	10,2	9,77	735	3,29	3,94	3,89	112000
0,51	11,2	—	—	14,7	14,6	1090	—	—	6,13	130000
0,62	9,06	11,0	11,7	15,8	15,50	1160	5,20	—	6,64	140000
0,63	—	12,4	—	15,65	15,6	1170	—	—	6,34	146000
0,63	9,25	11,25	12,3	—	15,55	1165	4,31	—	6,67	146000
0,61	9,93	10,85	11,80 *Herc.* (12,05)	—	15,0	1125	4,95	6,28	6,17	156000
0,62	—	—	—	—	13,67	1025	—	—	5,70	158000
0,58	—	12,9	—	16,1	16,1	1205	—	—	6,62	162000
0,56	10,2 *Herc.* (10,4)	11,3	—	18,6	13,75	1030	4,41	5,64	5,57	162000

Fortsetzung von Tabelle 1.

Nitrat-probe Nr.	Cellulose-Herkunft	Fraktionierung	% N	Osm. Messungen an Nitrocellulosen		Viskositäts- in	
				$\overline{M_n}$ osm. 25,0° C B. P. I.	$\overline{DP}$ osm.	$[\eta]$ 25,0° C B. P. I.	$\frac{\eta_{sp}}{c}$ vs C Neigung
MS 89	Hochmolekularer Holzzellstoff ...	frakt.	13,96	375000	1250	12,7	92,9
MS 53	Acetylierungs-Baumwoll-Linters	unfrakt.	13,98	430000	1430	12,9	112
MS 86	Acetylierungs-Linters	frakt.	13,95	523000	1745	16,3	199
MS 40	Baumwoll-Linter	frakt.	—	530000	1765	15,9	161
MS 90	Baumwoll-Linter	frakt.	13,98	546000	1830	16,1	175,4
MS 44	du P # 3	unfrakt.	—	650000	1940	20,4	251,0
MS 91	du P # 3	unfrakt.	13,85	700000	2330	21,0	285
MS 87	Baumwoll-Linter	frakt.	13,90	710000	2365	21,2	299
MS 88	Ungebleichte Baumwoll-Linter	frakt.	—	810000	2700	25,3	349
MS 48	Ungebleichte Baumwoll-Linter	unfrakt.	—	1000000	3335	30,0	—

Resultate zu erzielen. Die Nitrocellulose wird nämlich im gelösten Zustande *langsam abgebaut*. *Campbell* und *Johnson*[5] konnten z. B. zeigen, daß in den ersten 14 Tagen nach der Auflösung die Viskosität stark abfällt, daß aber hierauf der Abfall langsam und gleichmäßig erfolgt. Dieses Verhalten ist wahrscheinlich auf zwei verschiedene Ursachen zurückzuführen, von denen die erste vielleicht eine Art Dissoziation ist und die zweite eine langsame Hydrolyse der Kettenglieder mit entsprechender Erniedrigung des Polymerisationsgrades. Unter Stickstoff und bei 0° C ist dieser Abbau so langsam, daß die Messungen dadurch nicht beeinträchtigt werden, solange immer dieselbe Zeit zwischen dem Ansetzen der Lösung und der Durchführung der Viskositätsmessung

[5] *H. Campbell* und *P. Johnson*, J. Polymer Sci. **5**, 443 (1950).

messungen an Nitrocellulosen								Viskositätsmessungen in CED an Cellulosen		
Aceton		in Äthyllactat		in Äthylacetat						
k'	$[\eta]$ 25,0° C *du Pont*	$[\eta]$ 25,0° C B. P. I.	$[\eta]$ 25,0° C *du Pont*	$[\eta]$ 25,0° C B. P. I.	$[\eta]$ 20,0° C *Rayonier*	$\overline{DP}$ *Rayonier* ($K = 75$)	$\frac{\eta_{sp}}{c}$ vs C Neigung	$[\eta]$ *du Pont*	$[\eta]$ *Rayonier*	Cellulose $\overline{M}_n$
0,58	—	—	—	—	25,00	1875	—	—	10,75	203000
0,67	—	19,1	—	25,35	25,3	1895	—	—	9,68	232000
0,75	—	—	—	22,0 bis 22,1 *du Pont*	25,53	1915	—	—	10,95	283000
0,64	16,5	14,0	19,7	—	25,85	1940	—	12,0	12,35	286000
0,68	—	—	—	—	28,10	2105	—	—	11,77	296000
0,60	17,5	16,0	22,0 *Herc.* (22,0)	—	31,40	2355	8,75	—	13,45	314000
0,65	—	—	—	22,1 bis 22,7 *du Pont*	33,45	2510	—	—	14,35	378000
0,67	—	—	—	27,0 *du Pont*	33,73	2530	—	—	14,50	384000
0,55	—	—	—	—	46,40	3480	—	—	19,90	438000
—	—	—	—	—	50,00	3750	—	—	21,4	541000

verstrichen ist. Fernerhin ist bei Nitrocellulosen mit einem Polymerisationsgrad (P) von mehr als 900 die Viskositätszahl bereits vom Geschwindigkeitsgefälle des Viskosimeters abhängig und man muß daher entweder alle Lösungen bei demselben Gradienten messen oder Messungen bei kontrollierten, verschiedenen Gradienten durchführen, um hieraus auf einen konstanten Gradienten (vorzugsweise Null) zu extrapolieren.

Bei einigen Nitrocellulosen trat auch in trockenem Zustand ein gewisser Abbau auf, und zwar nahmen sowohl die Viskositätszahl wie auch das Molgewicht in solcher Weise ab, daß der neue $[\eta]$—M_n-Punkt weiterhin auf die Gerade: $[\eta] = K\,M^a$ fiel. Dieser Abbau kann jedoch verhindert werden, wenn man die Proben leicht mit absol. Alkohol befeuchtet und sodann in Polyäthylenphiolen unter Stickstoff bei 0° C aufbewahrt.

2. Bestimmung der Abhängigkeit der Viskosität vom Geschwindigkeitsgefälle.

Für diese Aufgabe war ein einfaches Gerät zu finden, das ohne großen Zeit- und Materialaufwand Viskositätsmessungen bei verschiedenen Geschwindigkeitsgefällen erlaubt und so eine Korrektur der Viskositätswerte für das Nicht-*Newton*sche Verhalten erlaubt. Da kein bekanntes Gerät dies leistete, wurde ein

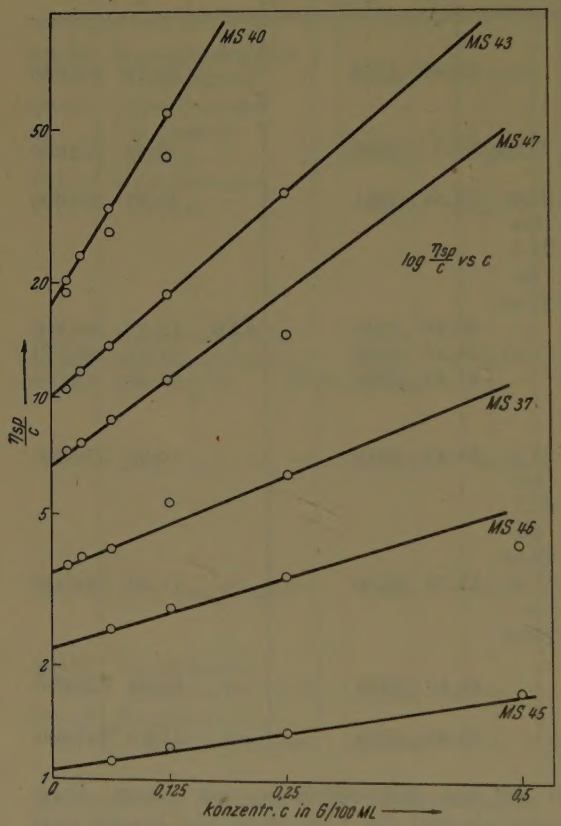


Abb. 1. Viskositätsmessungen an Nitrocellulosen in Aceton.

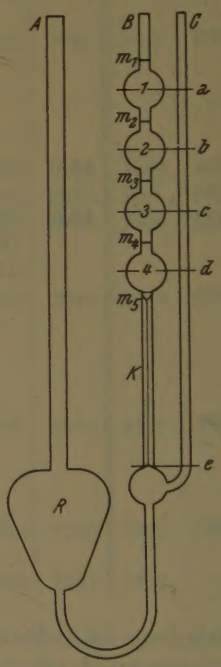


Abb. 2. Viskosimeter zur Bestimmung der Viskositätszahl bei verschiedenem Geschwindigkeitsgefälle.

einfaches, unseren Ansprüchen genügendes neues Instrument entwickelt[6].

Es ist im wesentlichen ein *Ubbelohde*-Viskosimeter (Abb. 2), in dem *verschiedene treibende Höhen* der Flüssigkeitssäule zur Anwendung gelangen. An Stelle des einen Ausflußgefäßes eines normalen Viskosimeters haben wir hier *vier Kugeln*, für deren jede die Durchflußzeit gemessen wird (also

[6] *J. Schurz* und *E. H. Immergut*, J. Polymer Sci., **9**, 279 (1952).

zwischen den Marken $m_1 m_2$; $m_2 m_3$ usw.). Das Geschwindigkeitsgefälle wird durch die Höhe der Flüssigkeitssäule zwischen e und den Linien a—d bestimmt. Wie man sieht, ist es also für Kugel 1 etwa doppelt so groß wie für Kugel 4. Der besondere Wert des Instrumentes liegt darin, daß es die Vorteile der *Ubbelohde*-Konstruktion (Verdünnung im Instrument, hängendes, unteres Niveau der Flüssigkeitssäule) mit der Anwendung eines veränderlichen Geschwindigkeitsgefälles vereinigt. Die Messung der Abhängigkeit der Viskosität von dem Geschwindigkeitsgefälle nimmt hiermit kaum mehr Zeit in Anspruch als eine einfache Viskositätsmessung. Durch Eichung mit mindestens zwei Eichflüssigkeiten werden in bekannter Weise die kinetische

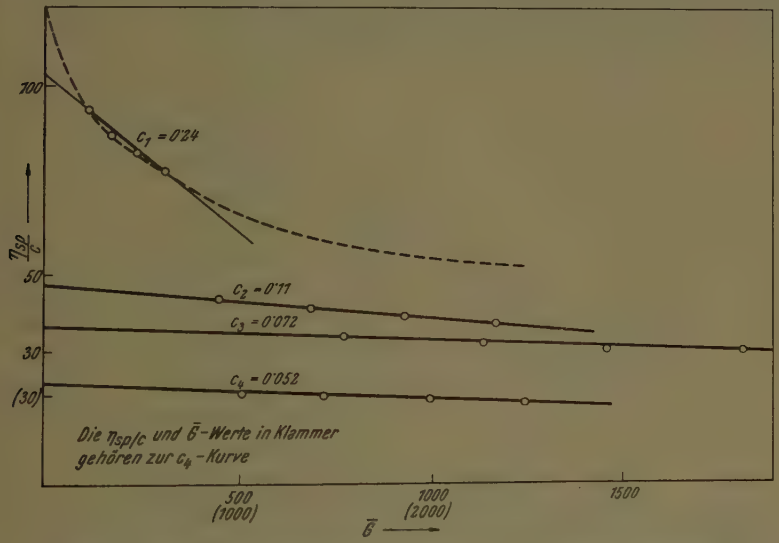


Abb. 3. Einfluß des Geschwindigkeitsgefälles auf die reduzierte Viskosität.

Energiekorrektur sowie die Viskosimeterkonstanten für jede Kugel besonders bestimmt. Hierauf wird die spezifische Viskosität für jede Kugel besonders berechnet (vgl. Anm. 6). Es zeigte sich, daß mit üblichen Ausflußzeiten Schergeschwindigkeiten zwischen einigen hundert und einigen tausend sek^{-1} erfaßt werden können. Ein Nachteil der Konstruktion ist, daß man infolge der unveränderlichen Kapillare manchmal recht hohe bzw. recht geringe Ausflußzeiten in Kauf nehmen muß. Durch geeignete Wahl der Konzentration kann man aber diesen Nachteil klein halten.

Um die Abhängigkeit der Viskositätszahl von dem Geschwindigkeitsgefälle zu erhalten, wurde folgender Weg eingeschlagen: Das Instrument liefert uns für eine Lösung bestimmter Konzentration, entsprechend den vier Kugeln, vier Werte für die spezifische Viskosität. Die zugehörigen Werte des Geschwindigkeitsgefälles werden nach der *Kroepelin*schen Formel berechnet:

$$\bar{G} = \frac{8\,V}{3\,r^3\,t}. \qquad (4)$$

($\bar{G}$ = mittleres Geschwindigkeitsgefälle; V = Volumen des Ausflußgefäßes; r = Radius der Kapillare; t = Durchflußzeit.) Nun wird die Lösung im Viskosimeter verdünnt und die ganze Prozedur wiederholt. Auf diese Weise erhält man schließlich Viskositätswerte bei vier verschiedenen Werten des Geschwindigkeitsgefälles für eine Anzahl (im allgemeinen vier) verschiedene Konzentrationen. Trägt man nun für jede Konzentration die η_{sp}/c-Werte gegen das mittlere Geschwindigkeitsgefälle auf, so können die erhaltenen Punkte im allgemeinen durch eine Gerade wiedergegeben werden, die auch eine Extrapolation nach $\bar{G} = 0$ erlaubt (Abb. 3). Wird diese Extrapolation für vier Konzentrationen

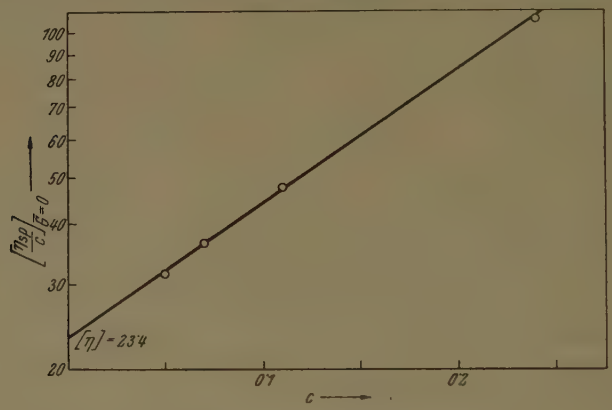


Abb. 4. Extrapolation auf die Viskositätszahl bei $\bar{G}=0$.

durchgeführt, so erhalten wir vier η_{sp}/c-Werte für $\bar{G} = 0$. Wir können nun, etwa nach der logarithmierten *Martin*-Gleichung:

$$\log \eta_{sp}/c = \log [\eta] + k\,[\eta]\,c, \qquad (5)$$

$\log \eta_{sp}/c$ gegen die Konzentration c auftragen. Extrapolation dieser Geraden auf $c = 0$ liefert uns schließlich als Ordinatenabschnitt die Viskositätszahl $[\eta]$ (Abb. 4), die nach dem Gesagten dem Geschwindigkeitsgefälle Null entspricht.

Zur Durchführung der Messungen wurden aus dem reichen Versuchsmaterial dieser Untersuchung fünf Proben ausgewählt, die den Bereich der vorliegenden Molekulargewichte gleichmäßig bestrichen. Die Lösungen (Aceton) wurden 10 Tage vor der Durchführung der Messungen hergestellt, um Störungen durch spontanen Abbau der Nitrocellulose auszuschließen (vgl. S. 224). Unmittelbar vor Durchführung der Messungen wurden die Lösungen durch eine feine Glasfritte filtriert. Zur Berechnung der kinetischen Energiekorrektur wurden Eichungen mit Wasser, Aceton und Anilin durchgeführt, um den gesamten Bereich der zu erwartenden

Ausflußzeiten zu erfassen. Hierauf wurden alle Viskositäten aus den Ausflußzeiten nach der bekannten Gleichung

$$\eta = A\,\varrho\,t - B\,\varrho/t^2 \qquad (6)$$

für kinetische Energie korrigiert, einzeln berechnet und daraus die η_{sp}/c-Werte gebildet. Die Dichteunterschiede Lösung-Lösungsmittel wurden dabei vernachlässigt. Alle Messungen wurden bei 30° C durchgeführt.

Die so erhaltenen Resultate sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Spalte 1 gibt hierbei die osmotischen Molekulargewichte, Spalte 2 die Viskositätszahlen, gemessen in üblichen Instrumenten, Spalte 3 die $[\eta]$-Werte bei einem Geschwindigkeitsgefälle von 1000 sek^{-1}, Spalte 4 die $[\eta]$-Werte bei dem Geschwindigkeitsgefälle 0 (als $[\eta]_\infty$ bezeichnet, erhalten nach der besprochenen Extrapolationsmethode), und Spalte 5 schließlich die Zunahme der Viskositätszahl in Prozent, wenn wir das Geschwindigkeitsgefälle von 1000 auf 0 sek^{-1} erniedrigen. Wie man sieht, entsprechen die unkorrigierten $[\eta]$-Werte sehr nahe den Werten bei 1000 sek^{-1}.

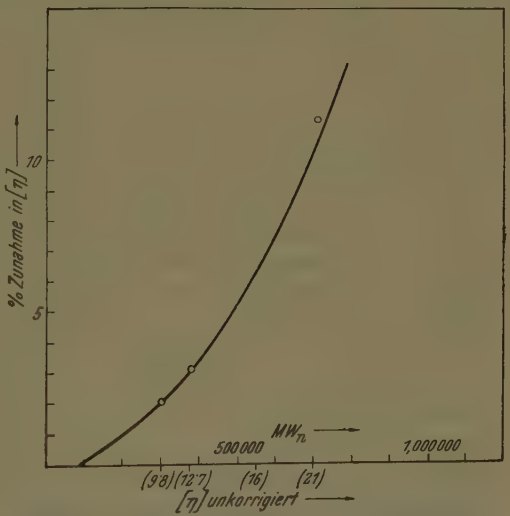


Abb. 5. Prozentuale Erhöhung der Viskositätszahl bei Korrektur auf $\bar{G} = 0$.

Um alle in dieser Untersuchung gemessenen Viskositätszahlen auf ihre Abhängigkeit vom Geschwindigkeitsgefälle korrigieren zu können, wurde die prozentuale Zunahme in $[\eta]$ (von $[\eta]_{unkorr.}$ auf $[\eta]_\infty$) gegen $[\eta]_{unkorr.}$ aufgetragen (Abb. 5), so daß man die Korrektur für *jeden*

Tabelle 2.

$Molgewicht_{osm.}$	$[\eta]_{unkorr.}$	$[\eta]_{\bar{G}=1000}$	$[\eta]_\infty$	$\Delta[\eta]$ in %
700000	21,0	21,1	23,4	11,4
550000	16,1	16,2	17,1	5,6
375000	12,7	12,6	13,0	3,2
300000	9,8	9,8	10,0	2,0
90000	3,9	3,9	3,9	0,0

$[\eta]$-Wert ablesen kann. Wie man sieht, wird der Effekt bei einem Molgewicht von etwa 300000 bemerkbar, um etwa vom Molgewicht 600000 an sehr stark zuzunehmen.

3. Molgewichtsbestimmungen.

Das Molgewicht der Nitrocellulosen (Zahlenmittel, $\overline{M}_n$) wurde osmotisch gemessen. Hierfür wurden Glasosmometer nach *Zimm* und *Myerson*[7] mit Membranen aus nicht getrockneter, regenerierter Cellulose (Gel-Cellophane von Sylvania Division, American Viscose Corporation) verwendet. Die Osmometer hatten ein Zellvolumen von 1,5 ml und trotz der kleinen Membranoberfläche konnte man Gleichgewichtsdrucke in ungefähr 8 Stdn. erhalten. Die Membranen wurden in üblicher Weise an das Lösungsmittel „gewöhnt".

Bevor man das Osmometer mit einer Nitrocelluloselösung füllt, wird zuerst die sogenannte „Membrankorrektur" bestimmt: man füllt die Zelle mit reinem Lösungsmittel, so daß auf beiden Seiten der Membran reines Lösungsmittel ist, und mißt nun die Höhendifferenz zwischen dem Meniskus in der Meßkapillare und dem in der Bezugskapillare, welche im Lösungsmittel außerhalb der Membran steht und dazu dient, die Gleichgewichtssteighöhe für die Kapillaritätswirkung zu korrigieren. Wenn die beiden Kapillaren denselben Durchmesser haben und die Membran in Ordnung ist, so muß der Meniskus in beiden Kapillaren auf derselben Höhe stehen. Zumeist findet man aber eine kleine Differenz, welche meistens auf ungleichmäßige Struktur oder Verunreinigungen der Membran zurückzuführen ist. In der Annahme, daß diese Differenz während der Messungen unverändert bleibt, wird sie als konstante Korrektur auf die gemessenen Steighöhen angewendet. Es ist nicht ratsam, eine Membran mit einer Korrektur $> 0{,}05$ cm zu verwenden.

Man füllt das Osmometer zuerst mit der verdünntesten Nitrocelluloselösung. Nach Erreichen der Gleichgewichtssteighöhe wird die Zelle mit der nächsten Lösung gespült (2- bis 3mal) und sodann mit derselben aufgefüllt. In dieser Weise werden mehrere, meistens vier, verschieden konzentrierte Lösungen gemessen und die reduzierten osmotischen Drucke π/c gegen c aufgetragen. Dies ergibt bei Konzentrationen zwischen 0,1 und 0,5 g/100 ml eine Gerade, welche bei Extrapolation auf $c = 0$ zum Molekulargewicht führt. Abb. 6 zeigt diese Kurven für einige repräsentative Nitrocellulosen.

Zum Ansetzen der Lösungen wurde chemisch reines Aceton verwendet, welches vor Gebrauch destilliert und getrocknet wurde. Das Lösungsmittel außerhalb der osmotischen Zelle war stets das gleiche wie das in den Lösungen vorhandene.

[7] *B. H. Zimm* und *I. Myerson*, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 911 (1946).

Diskussion.

In Tabelle 1 haben wir die Herkunft der Cellulosen, den Stickstoffgehalt der Nitrate, die Molgewichte (osmotisch) und Viskositätszahlen der Nitrate, die Viskositätszahlen der Cellulosen und deren berechnete Molgewichte zusammengestellt.

Die meisten Proben waren unfraktioniert, bis auf einige, welche teilweise fraktioniert wurden, indem der ganz niedermolekulare und der ganz hochmolekulare Anteil entfernt wurde. Diese Fraktionierung geschah entweder durch Ausfällung mit Petroläther aus einer Acetonlösung oder durch fraktionierte Auflösung.

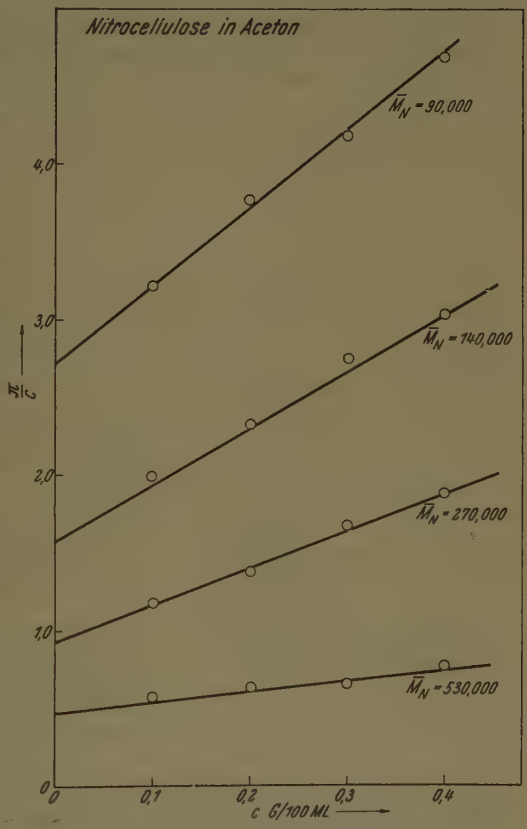


Abb. 6. Osmotische Drucke einiger Nitrocellulosen.

Die Viskositätszahlen der Nitrocellulosen wurden in drei verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt und waren für alle Proben am größten in Äthylacetat und am kleinsten in Aceton. Dies stimmt auch mit den Werten des Exponenten a in Gl. (2) für diese drei Lösungsmittel überein, das heißt a ist am größten für Äthylacetat und am kleinsten für Aceton. Da dieser Exponent ein Maß für die Lösungstendenz des Lösungsmittels ist, wäre demnach Äthylacetat das beste und Aceton das schlechteste Lösungsmittel.

Die k'-Werte der *Hugginss*chen Gleichung:

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k' [\eta]^2 c \qquad (3)$$

sind charakteristisch für das System (Polymeres/Lösungsmittel) und geben Auskunft über die Gestalt des Makromoleküls in diesem bestimmten Lösungsmittel. *Simha*[8] zeigte auf Grund theoretischer Über-

[8] *R. Simha*, private Mitteilung.

legungen, daß in einem schlechten Lösungsmittel, wo sich das Molekül in sich selber zusammenzieht, ein größeres k' zu erwarten sei als in einem guten Lösungsmittel, wo das Makromolekül weniger kompakt ist. Auch hier stimmen die experimentellen Ergebnisse mit der Theorie überein und man sieht, daß die k'-Werte für die Nitrocellulosen in Äthylacetat fast doppelt so groß sind als im schlechteren Lösungsmittel Aceton.

Wenn wir η_{sp}/c gegen c auftragen, so finden wir, daß die Neigung der Kurven mit dem Molgewicht zunimmt; jedoch, während in Äthyl-

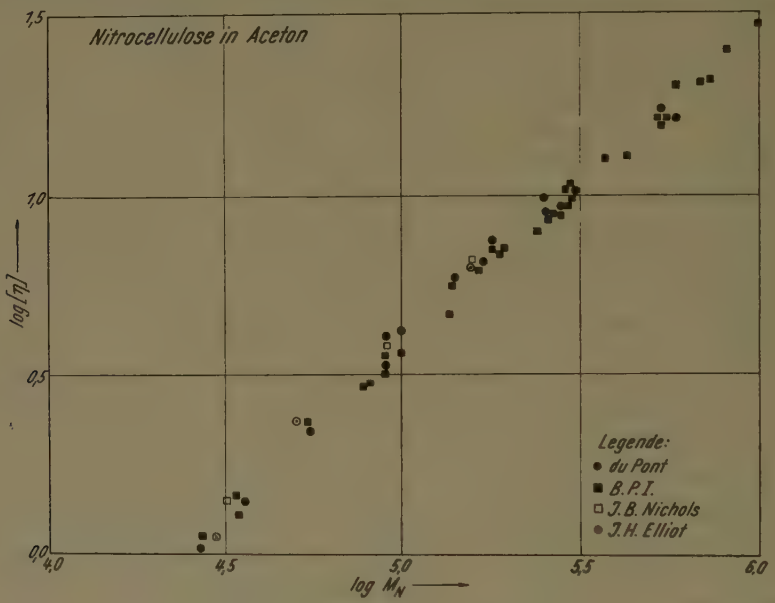


Abb. 7. Nitrocellulose in Aceton.

acetat, bei einer Molgewichtssteigerung von ungefähr 30000 bis 650000, die Neigung von 0,55 auf 8,75 ansteigt, steigt sie in Aceton für dieselbe Molgewichtsveränderung von 1,0 auf 251,0.

Die Neigung der osmotischen Kurven nimmt mit ansteigendem Molgewicht ab, wie es auch *Münster*[9] für Nitrocellulosen und *Bawn*[10] für Polystyrole fanden. Diese Beziehung zwischen dem Molgewicht und der Neigung, das heißt dem zweiten Virialkoeffizienten, wenn man schreibt:

$$\pi/c = A_1 + A_2\, c + A_3\, c^2 + \ldots \qquad (7)$$

ist nicht durch eine einfache Gleichung auszudrücken und man muß

[9] *A. Münster*, Naturwiss. **38**, 68 (1951); J. Polymer Sci. **8**, 633 (1952).
[10] *C. E. H. Bawn*, *R. F. J. Freeman* und *A. R. Kamaliddin*, Trans. Faraday Soc. **46**, 862 (1950).

bedenken, daß eine solche Beziehung eigentlich nur bei Fraktionen von demselben Polymeren zu erwarten ist.

Wenn man nun die osmotischen Molgewichte der Nitrocellulosen in Aceton mit deren Viskositätszahlen in den drei Lösungsmitteln zu verbinden sucht, indem man sie gegeneinander auf einem log-log-Papier nach der *Kuhn-Houwink-Mark*schen Gleichung, Gl. (2), aufträgt, so findet man, daß dies in allen drei Fällen zu ziemlich guten Geraden führt (vgl.

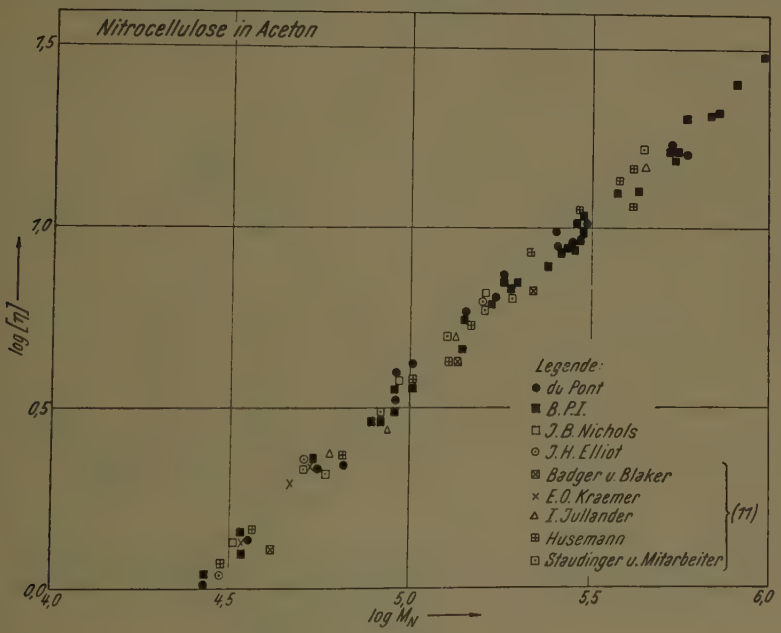


Abb. 8. Nitrocellulose in Aceton.

Abb. 7, 9 und 10). Für den untersuchten Molgewichtsbereich scheint daher Gl. (2) die experimentellen Werte gut zu repräsentieren. Um unsere Messungen mit denen anderer Autoren zu vergleichen, haben wir einige unabhängige Werte für Nitrocellulosen in Aceton der Literatur entnommen[11] und auf Abb. 8 zu unseren eigenen Punkten hinzugefügt.

Für die drei verwendeten Lösungsmittel sind die Werte K und a der Gleichung $[\eta] = K\,M^a$ in der folgenden Tabelle 3 zusammengestellt:

[11] *E. O. Kraemer*, Ind. Eng. Chem. **30**, 1200 (1938). — *I. Jullander*, Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. A **21**, Nr. 8 (1945). — *R. M. Badger* und *R. H. Blaker*, J. Phys. Coll. Chem. **53**, 1056 (1949). — *G. V. Schulz* und *E. Husemann*, Z. physik. Chem., Abt. B **52**, 1 (1942). — *H. Staudinger* und *G. V. Schulz*, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 2327 (1935). — *H. Staudinger* und *R. Mohr*, ibid. **70**, 2296 (1937).

Tabelle 3.

Lösungsmittel	K	a
Aceton	$1{,}1 \times 10^{-4}$	0,91
Äthyllactat....	$1{,}22 \times 10^{-4}$	0,92
Äthylacetat ...	$0{,}38 \times 10^{-4}$	1,08

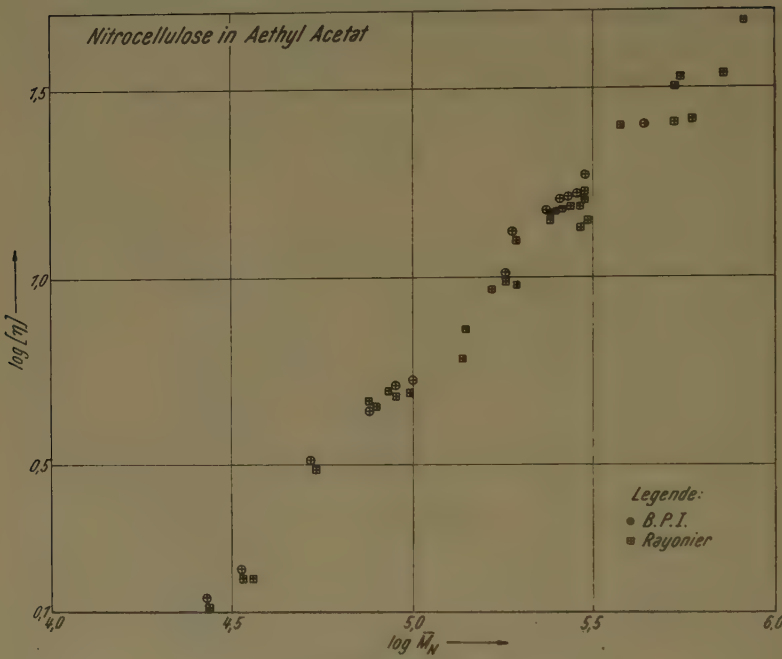


Abb. 9. Nitrocellulose in Äthylacetat.

Alle drei a-Werte liegen nahe bei Eins und daher sind für Nitrocellulosen in diesen drei Lösungsmitteln die Werte $\overline{M}_\eta$ (Viskositätsmittel) und $\overline{M}_w$ (Gewichtsmittel)[12] nahe gleich.

Wenn man nun annimmt, daß der Polymerisationsgrad P der Nitrocellulosen und der Primärcellulosen derselbe ist (vgl. S. 220), so kann man aus den osmotischen Molgewichten der Nitrocellulosen die der Primärcellulosen berechnen. Die letzteren sind ebenfalls in Tabelle 1 wiedergegeben, ebenso die Viskositätszahlen der Cellulosen in Cupriäthylendiamin (CED); wenn man diese Werte auf doppel-logarithmischem Papier gegeneinander aufträgt (Abb. 11), so erhält man eine relativ gute Gerade, welche der Gleichung:

$$[\eta] = 1{,}33 \times 10^{-4}\, \overline{M}^{0{,}905} \tag{8}$$

[12] *H. P. Frank*, J. Polymer Sci. 7, 567 (1951).

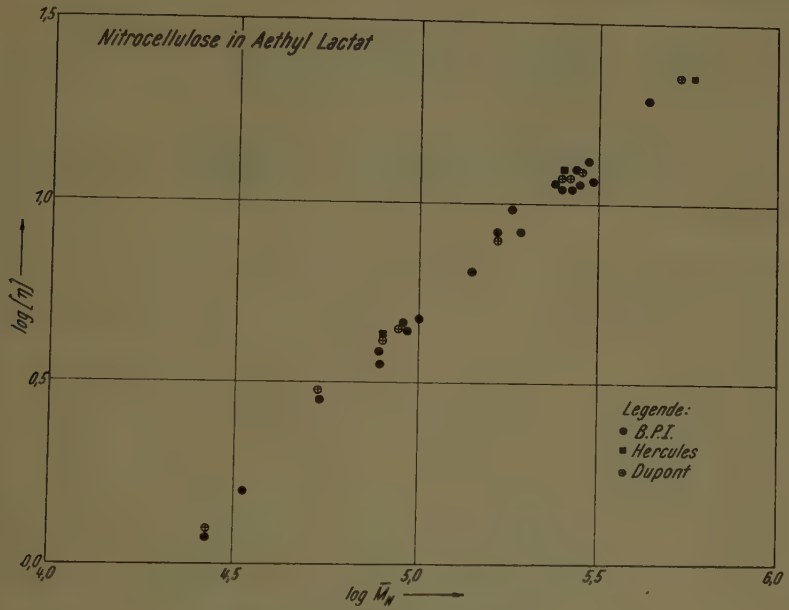


Abb. 10. Nitrocellulose in Äthyllactat.

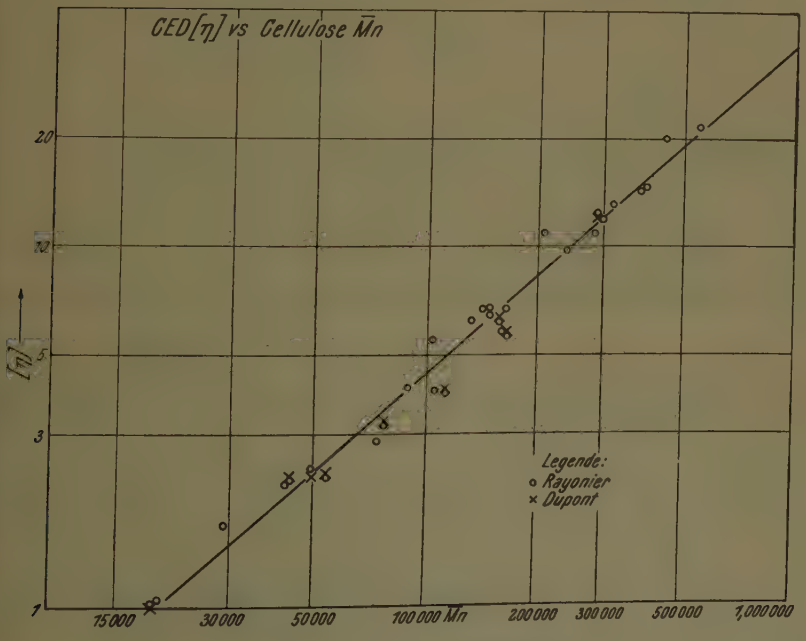


Abb. 11. CED[η]vs. Cellulose $\bar{M}_n$.

entspricht. Diese Beziehung zwischen der Viskositätszahl in CED und dem Molgewicht ermöglicht die Ausrechnung des Molgewichtes einer Cellulose durch Bestimmung des $[\eta]$-Wertes in CED.

Da auch hier der Exponent a ungefähr eins ist, so kann man mit annehmbarer Genauigkeit die einfachere *Staudinger*-Formel verwenden, nach welcher gilt:

$$[\eta] = K_m M, \tag{1}$$

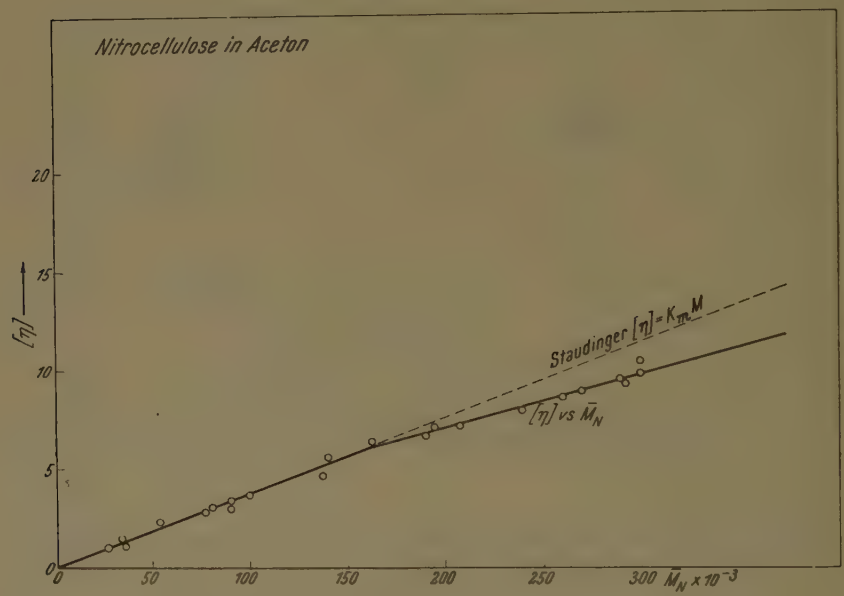


Abb. 12. Abweichung der experimentellen Werte von der *Staudinger*-Gleichung.

oder zur Ausrechnung des Polymerisationsgrades P die Beziehung:

$$P = (1/k_m) \cdot [\eta]. \tag{9}$$

Abb. 12 zeigt die Abweichung der experimentellen Nitrocellulosepunkte von der *Staudinger*-Gleichung und man sieht, daß erst ab $P > 600$ eine solche Annäherung nicht mehr möglich ist. Bei den Cellulosen in CED gibt die *Staudinger*-Gleichung bereits ab $P > 300$ keine gute Annäherung mehr. In der folgenden Tabelle 4 führen wir die Konstante für Gl. (9) an, und zwar geben wir, um wenigstens eine gewisse Annäherung für die höher molekularen Proben zu ermöglichen, zwei verschiedene Konstanten an, die eine für den niederen, die andere für den höheren Molgewichtsbereich:

Tabelle 4.

Polymeres	Lösungsmittel	Gültigkeitsgebiet	k_m	$1/k_m$
Cellulose	Cupriäthylendiamin	$P < 300$	$8{,}07 \times 10^{-3}$	124
Cellulose	Cupriäthylendiamin	$300 < P < 3000$	$6{,}4 \times 10^{-3}$	156
Nitrocellulose	Aceton	$P < 600$	$11{,}4 \times 10^{-3}$	88
Nitrocellulose	Aceton	$600 < P < 3000$	$9{,}1 \times 10^{-3}$	110

Die Konstanten von Tabelle 4 können nur zur angenäherten Berechnung von P dienen; für genauere Bestimmungen sind die Werte K und a aus Tabelle 3 zu verwenden.

Vergleich der Viskositätsmessungen mit der Theorie.

Obwohl es das Hauptziel dieser Arbeit war, eine möglichst genaue und umfassende Beziehung zwischen Molgewicht und Viskositätszahl für Cellulose aufzustellen, so wollen wir unsere Resultate auch im Hinblick auf die bestehenden Theorien der Viskositätszahl[13] diskutieren. Nach diesen Theorien ist $[\eta]$ durch den Widerstand, den das geknäuelte Makromolekül dem lamellar strömenden Lösungsmittel darbietet, bedingt.

Eine solche Theorie wurde von *Kuhn*[14], *Debye*[15] und *Brinkman*[16] und später in einer verbesserten Form von *Debye* und *Bueche*[17] vorgeschlagen. Diese Autoren befassen sich mit einem statistisch geknäuelten Makromolekül von bekanntem Molgewicht, welches sich in einem Felde lamellarer Strömung fortbewegt und mit jedem seiner Kettenelemente dem benachbarten Lösungsmittel einen Widerstand darbietet. Um der größeren Konzentration der Kettenelemente im Innern des Knäuels und der dadurch reduzierten Eindringungskraft des Lösungsmittels Rechnung zu tragen, wird das effektive kugelförmige Volumen, welches vom Makromolekül überstrichen wird, in zwei Teile aufgeteilt: ein „Zentrum", welches als eine undurchdringliche Kugel behandelt wird, und eine „Haut", welche vom Lösungsmittel vollkommen durchspült wird. Drei Größen, welche die Dimension einer Länge haben, werden benützt:

E, die Länge eines Makromoleküls in seinem völlig gestreckten Zustande (wie z. B. in kristallisierter Cellulose); für sie gilt:

$$E = b_0 P, \tag{10}$$

wo P = Polymerisationsgrad und b_0 = Länge der monomeren Einheit (z. B. 5,15 Å für die Glukoseeinheit).

[13] *H. Mark*, Mh. Chem. **81**, 140 (1950).
[14] *W. Kuhn*, Helv. Chim. Acta **28**, 97 (1944).
[15] *P. Debye*, J. Chem. Physics **14**, 636 (1946).
[16] *H. C. Brinkman*, Physica **13**, 447 (1947).
[17] *P. Debye* und *A. M. Bueche*, J. Chem. Physics **16**, 573 (1948).

R, die Durchschnittsdistanz von einem Ende des statistisch geknäuelten Makromoleküls zum anderen, welche in unmittelbarer Beziehung zum Radius des kugelförmigen Volumens steht, das vom Kettenmolekül im Laufe seiner ungleichmäßigen Rotation in einer strömenden Flüssigkeit überstrichen wird. Man kann auch R als eine Funktion von P ausdrücken:

$$R = F\, b_0\, P^{1/2}, \tag{11}$$

wo P und b_0 die oben angeführte Bedeutung haben; F ist ein Faktor, der vom Valenzwinkel zwischen aufeinanderfolgenden Kettengliedern und von der Rotation um diese Glieder abhängt. Für eine normale Paraffinkette mit tetraedrischem Valenzwinkel und freier Rotation um die C—C-Bindung ist $F = 2$ und für Ketten mit behinderter Rotation wird F um so größer, je steifer die Kette ist.

L, die Tiefe, bis zu welcher die Flüssigkeit frei in das von ihr mitgeführte Makromolekül eindringen kann. Wenn $L = 0$, so wird das kugelförmige Volumen, welches das geknäuelte Makromolekül repräsentiert, überhaupt nicht vom Lösungsmittel durchspült. Ist hingegen $L = R$, so ist das Volumen völlig durchspült.

Man kann nun die Viskositätszahl als eine Funktion der obigen Größen ausdrücken:

$$[\eta] = \frac{4\,\pi\,R^3}{3\,M}\,\Phi(\sigma), \tag{12}$$

wo $\sigma = \frac{R}{L}$ = Abschirmungsverhältnis. Die hydrodynamische Funktion $\Phi(\sigma)$, welche mit dem Exponenten a der Gl. (2) nahe verwandt ist, wurde von *Debye* und *Bueche* berechnet und ist in ihrer Arbeit[17] für verschiedene Werte von σ und a angeführt. Wenn wir nun für Nitrocellulose in Aceton, unserem a-Wert von 0,92 entsprechend, die Werte für σ und $\Phi(\sigma)$ aus der *Debye-Bueche*-Tabelle entnehmen, so finden wir $\sigma = 1{,}90$ und $\Phi(\sigma) = 0{,}30$. Dieses Abschirmungsverhältnis von 1,90 bedeutet, daß das Lösungsmittel bis ungefähr zur Hälfte zwischen Oberfläche und Mittelpunkt des vom Makromolekül überstrichenen Volumens eindringen kann. Zum Vergleiche haben wir in den Tabellen 5 und 6 die entsprechenden Werte für einige andere Hochpolymere mit $0{,}5 < a < 1{,}0$ angeführt. Für Kautschuk, Polyisobutylen oder GR-S sind die σ-Werte ziemlich groß, was bedeutet, daß diese Polymere stark geknäuelt sind und daß das Lösungsmittel nur in einen ganz geringen Teil des Makromolekülvolumens einzudringen vermag. Polystyrol und Polymethacrylsäuremethylester haben mittlere σ-Werte, während die Cellulosederivate, wie Celluloseacetate und -nitrate, kleine σ-Werte haben und daher weitaus weniger geknäuelt sind und leicht von dem sie umströmenden Lösungsmittel durchspült werden.

Tabelle 5.

Polymeres	Lösungsmittel	Temp. °C	$[\eta]$	$\overline{M}_n$	$\overline{P}_n$	a	σ	Ø	E in Å	R in Å	L in Å
Polyisobutylen	Diisobutylen	20	0,63	112000	2000	0,64	7,9	1,51	5000	115	15
GR-S	Toluol	30	0,86	71500	1180	0,66	7,2	1,42	5000	122	17
Hevea-Gummi	Toluol	25	0,85	68000	1000	0,67	6,8	1,36	5000	120	18
Polystyrol	Toluol	25	0,67	200000	2000	0,70	5,8	1,20	5000	160	28
Polymethacrylsäuremethylester	Benzol	25	0,94	200000	2000	0,76	4,4	0,94	5000	200	45
Celluloseacetat	Aceton	30	15,0	262000	970	0,78	4,0	0,85	5000	565	140
Cellulosenitrat	Aceton	30	9,5	292000	970	0,92	1,9	0,30	5000	713	385

Tabelle 6.

Polymeres	Lösungsmittel	Temp. °C	$[\eta]$	$\overline{M}_n$	$\overline{P}_n$	a	σ	Ø	E in Å	R in Å	L in Å
Polyisobutylen	Diisobutylen	20	0,91	200000	3560	0,64	7,9	1,51	9000	170	21,5
Polystyrol	Toluol	25	0,63	200000	2000	0,70	5,8	1,20	5000	160	27,5
Cellulosenitrat	Aceton	30	7,0	200000	670	0,92	1,9	0,30	3450	580	306

Tabelle 5 vergleicht sieben Hochpolymere, deren Ketten denselben E-Wert haben, das heißt die völlig gestreckten Makromoleküle haben alle dieselbe Länge, rund 5000 Å; die R-Werte sind jedoch sehr verschieden. Die gummiartigen Polymere schrumpfen zu einem kleinen, dichten Knäuel zusammen, wo L nur ungefähr 12% von R ausmacht; Polystyrol schrumpft schon viel weniger zusammen, während die Cellulosederivate ziemlich lockere Knäuel darstellen, bei welchen die Eindringungsdistanz L ungefähr 50% von R ist. Tabelle 6 vergleicht drei Polymere mit demselben Molgewicht von 200000 und auch hier sehen wir, daß das Polyisobutylenmolekül viel stärker zusammenschrumpft als die Nitrocellulose.

Aus den Werten $a = 0{,}92$, $\Phi(\sigma) = 0{,}30$ und $\sigma = 1{,}90$ haben wir R_s nach *Debye* und *Bueche* ausgerechnet und auf Tabelle 7 in der letzten

Tabelle 7. Ausrechnung des mittleren Abstandes der Kettenenden R_s nach *Debye* und *Bueche*.

Probe Nr.	$\bar{M}_N$ osm. $\times 10^{-3}$	$[\eta]$ ML/GM	$\bar{P}_N$	Länge des völlig gestreckten Moleküls E (Å)	Mittlerer Abstand der Kettenenden statist. Knäuel R (Å)	R_s nach *Debye* *Bueche*
45	27	112	90	465	100	158
64	34	145	114	590	112	187
46	54	232	180	930	142	255
54	78	295	260	1340	170	311
63	90	358	300	1550	184	349
83	137	470	455	2350	230	439
47	165	635	550	2840	250	517
84	194	710	650	3350	270	566
38	260	865	865	4450	310	667
85	292	940	970	5000	330	713
68	300	978	1000	5150	334	738
89	375	1270	1250	6480	370	855
86	523	1630	1750	9000	440	1040
90	546	1610	1800	9300	450	1050
91	700	2100	2300	11900	510	1247
88	810	2530	2700	13900	550	1392

Spalte angeführt. Wenn man diese Werte mit den E- und R-Werten in den zwei vorangehenden Spalten vergleicht, sieht man, wie weit ein aufgelöstes Cellulosenitratmolekül die Dimensionen eines statistischen Knäuels mit demselben Polymerisationsgrad überschreitet. Mit der Streulichtmethode erhielten *Badger* und *Blaker*[18] für die durchschnitt-

[18] *R. M. Badger* und *R. H. Blaker*, J. Phys. Coll. Chem. **53**, 1056 (1949).

liche Distanz der Enden einer Nitrocellulose von $P \cong 1000$ einen Wert von 1250 Å, welcher ungefähr 1,75mal so groß ist als der R_s-Wert von 738 Å, welchen wir nach der *Debye-Bueche*-Theorie für eine Nitrocellulose desselben P-Wertes errechneten. Anderseits haben *Outer*, *Carr* und *Zimm*[19] vor kurzem eine Reihe von Polystyrolfraktionen ebenfalls mit der Streulichtmethode untersucht und eine ihrer Fraktionen (A-7, $\overline{M}_w = 230000$, $[\eta] = 1{,}01$) ergab in Butanon einen R-Wert von 163 Å, welcher sehr gut mit dem Ergebnis der *Debye-Bueche*schen Theorie übereinstimmt.

Eine andere Theorie, um den Widerstand, welchen ein statistisch geknäueltes Makromolekül einer strömenden Flüssigkeit darbietet, zu errechnen, wurde von *Kirkwood* und *Riseman* vorgeschlagen[20]. Diese Theorie legt das Hauptgewicht auf die Berücksichtigung der gegenseitigen hydrodynamischen Beeinflussung benachbarter Kettenelemente, und macht keinerlei Voraussetzungen, wie weit das Lösungsmittel in das Makromolekül eindringen kann. Nach dieser Theorie drücken *Kirkwood* und *Riseman* die Viskositätszahl in folgender Weise aus:

$$[\eta] = (N \zeta b^2 P/3600 \eta_0 M_0) F (\lambda_0 P^{1/2}), \qquad (13)$$

wo $\lambda_0 = \zeta/(6\pi^3)^{1/2} \eta_0 b$; η_0 = Viskositätskoeffizient des Lösungsmittels; M_0 = Molgewicht der monomeren Einheit; P = Polymerisationsgrad = $= M/M_0$; ζ = Reibungskonstante, welche für die hydrodynamische Wechselwirkung zwischen Lösungsmittelmolekülen und Kettenelementen des Makromoleküls charakteristisch ist; b = Länge des statistischen Kettenelements oder effektive Bindungslänge. Um nun $[\eta]$ nach der *Kirkwood-Riseman*schen Theorie für die untersuchten Nitrocellulosen auszurechnen, kann man entweder die von diesen Autoren vorgeschlagene Methode[20] verwenden, wonach man b und ζ vom $\lim [\eta]/P^{1/2}$ für große P-Werte und von der Neigung eines $[\eta]$ gegen P-Diagrammes auf log-log-Papier erhält. Oder man kann Werte von b und ζ verwenden, welche mit unabhängigen Methoden bestimmt wurden. Solche Werte für Nitrocellulosen in Aceton wurden kürzlich von *Newman*[21] mit Hilfe von Sedimentationsmessungen und von *Badger* und *Blaker*[18] mit Hilfe von Diffusionsmessungen bestimmt. Da die Proben, welche von diesen Autoren untersucht wurden, gut unserer $[\eta] = K M^a$-Gleichung folgen (vgl. Abb. 8), haben wir zur Berechnung von $[\eta]$ nach *Kirkwood-Riseman* diese Werte benützt. Die damit errechneten Viskositätszahlen und R-Werte sind in Tabelle 8 wiedergegeben. Man ersieht aus dieser Tabelle, daß die b- und ζ-Werte von *Newman* (Sedimentation) eine ziemlich

[19] *P. Outer, C. I. Carr* und *B. H. Zimm*, J. Chem. Physics **18**, 830 (1950).
[20] *J. G. Kirkwood* und *J. Riseman*, J. Chem. Physics **16**, 565 (1948); **17**, 442 (1949).
[21] *S. Newman*, J. Phys. Coll. Chem. **54**, 964 (1950).

Tabelle 8. Viskositätszahl und R_{KR}-Werte nach *Kirkwood* und *Riseman*.

Probe Nr.	$\bar{P}_N$	$\bar{P}_N^{1/2}$	x $(\lambda_0 P^{1/2})$	$F(x)$	$[\eta]$ gef.	$[\eta]$ theor.[22]	$[\eta]$- theor.[23]	R_{KR} theor.[22]	R_{KR} theor.[23]
45	90	9,5	0,41	0,754	1,12	1,29	2,08	285	437
82	120	11,0	0,47	0,728	1,29	1,66	2,62	330	506
46	180	13,4	0,58	0,686	2,32	2,34	3,69	402	617
54	260	12,1	0,69	0,649	2,95	3,21	5,07	483	740
63	300	17,3	0,74	0,634	3,58	3,61	5,70	518	795
83	460	21,4	0,92	0,584	4,70	5,11	8,07	642	985
84	650	25,5	1,10	0,541	7,10	6,67	10,5	765	1170
50	900	30,0	1,29	0,504	9,00	8,63	13,6	900	1380
39	930	30,6	1,32	0,500	8,89	8,88	14,0	918	1410
68	1000	31,6	1,36	0,492	9,78	9,35	14,75	948	1450
89	1250	35,4	1,52	0,465	12,7	11,0	17,4	1062	1630
86	1740	41,8	1,80	0,424	16,3	14,0	22,2	1254	1920
90	1820	42,7	1,83	0,420	16,1	14,5	22,9	1280	1960
91	2350	48,3	2,08	0,389	21,0	17,2	27,2	1450	2220
87	2370	48,7	2,09	0,388	21,2	17,4	27,5	1460	2240
88	2700	52,0	2,23	0,374	25,3	19,2	30,3	1560	2390

gute Voraussage von $[\eta]$ bis zu $P \sim 1000$ ermöglichen, aber daß bei höheren P-Werten unterhalb der experimentellen Viskositätszahlen liegende $[\eta]$-Werte erhalten werden. Mit den Parametern nach *Badger* und *Blaker* (Diffusion) erhält man Viskositätszahlen, welche über den ganzen Molgewichtsbereich oberhalb der experimentellen Werte liegen. Wenn wir nach der Methode von *Kirkwood* und *Riseman* aus unseren eigenen Messungen b und ζ ausrechnen, so erhalten wir Werte, welche zwischen denen von *Newman* und denen von *Badger* und *Blaker* liegen und ziemlich gut mit den experimentellen $[\eta]$-Werten übereinstimmende Resultate liefern. Die letzten zwei Spalten in Tabelle 8 enthalten die R-Werte, welche wir für eine Anzahl der Proben ausrechneten und die etwas größer sind als die nach *Debye-Bueche* errechneten Werte, aber besser mit unabhängigen Lichtstreuungsresultaten übereinstimmen[18, 19]. Es ist von Interesse, daß unsere R-Werte, sowohl die nach *Debye-Bueche* errechneten als auch die nach der *Kirkwood-Riseman*-Theorie ausgerechneten, gut mit Werten von *Münster*[24] für Nitrocellulosen ähnlicher Molgewichte übereinstimmen.

[22] Ausgerechnet unter Verwendung der Werte $b = 30$ Å und $\zeta = 11{,}9 \times 10^{-10}$ von *Newman*[21] (Sedimentation).

[23] Ausgerechnet unter Verwendung der Werte $b = 46$ Å und $\zeta = 8{,}0 \times 10^{-10}$ von *Badger* und *Blaker*[18] (Diffusion).

[24] *A. Münster*, Z. physik. Chem. **197**, 17 (1951).

Kirkwood und *Riseman* haben in einer späteren Arbeit[25] für steife, stäbchenförmige Makromoleküle eine Beziehung zwischen Viskositätszahl und Molgewicht abgeleitet, nach welcher bei solchen Stäbchen eine Gerade resultiert, wenn man $[\eta]$ gegen $\overline{M}^2/\log \overline{M}$ aufträgt. Abb. 13 zeigt, daß für unsere Nitrocellulosen bis zu $P \sim 400$ eine Gerade erhalten wird. Bei höheren P-Werten weichen jedoch die experimentellen Punkte stark von dieser Geraden ab, in *dem* Sinne, daß die gefundenen $[\eta]$-Werte

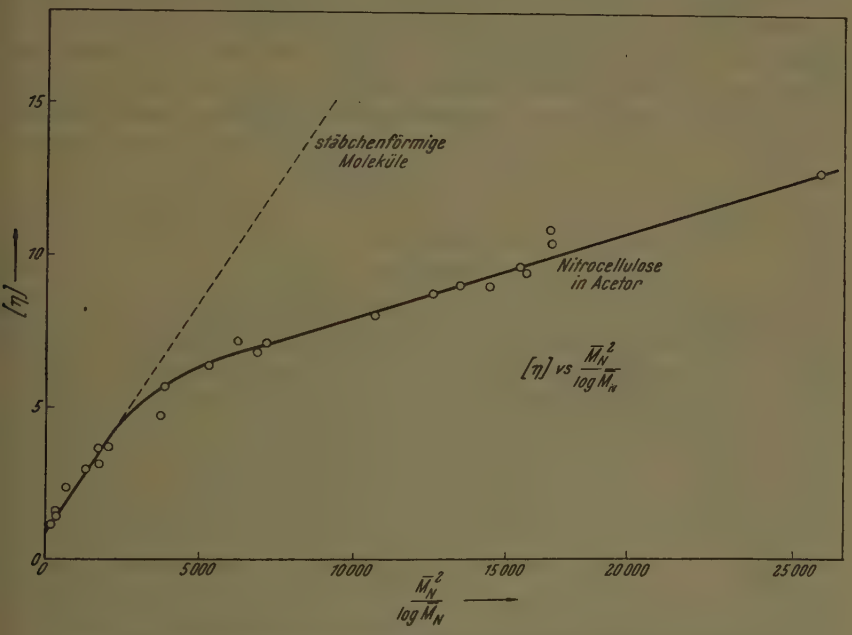


Abb. 13. Abweichung der experimentellen Werte von der *Kirkwood-Riseman*-Formel für stäbchenförmige Makromoleküle.

viel kleiner sind als die von der Theorie für stäbchenförmige Makromoleküle zu erwartenden Werte. Dies weist darauf hin, daß bei ungefähr $P = 400$ die Nitrocellulose von einem stäbchenförmigen Molekül in ein gestrecktes, aber bereits geknäueltes Molekül übergeht, welches mit weiter ansteigendem Molgewicht an innerer Beweglichkeit zunimmt[26, 27].

Eine dritte Theorie zur Auswertung der Viskositätszahl wurde kürzlich von *Flory* und *Fox*[28] ausgearbeitet, welche die Wechselwirkung von-

[25] *J. G. Kirkwood* und *J. Riseman*, J. Chem. Physics **18**, 512 (1950).
[26] *A. Peterlin*, J. chim. phys. **47**, 669 (1950).
[27] *A. Münster*, J. Polymer Sci. **8**, 633 (1952).
[28] *P. J. Flory* und *T. G. Fox*, Jr., J. Polymer. Sci. **5**, 745 (1950); J. Amer. Chem. Soc. **73**, 1904 (1951).

einander entfernter Kettenelemente berücksichtigt und außerdem in Erwägung zieht, daß die einzelnen Kettenelemente ein gewisses Eigenvolumen besitzen, das ein Anschwellen des vom Makromolekül beanspruchten Volumens zur Folge hat. Um diese Theorie experimentell nachzuprüfen, sind jedoch Viskositätsmessungen bei mehreren Temperaturen notwendig und wir können daher die Theorie vorläufig noch nicht an unseren Nitrocellulosen anwenden.

Schließlich wollen wir darauf hinweisen, daß, um experimentelle $[\eta]$-Werte mit theoretisch berechneten überhaupt vergleichen zu können, es notwendig ist, *vom Geschwindigkeitsgefälle unabhängige* Viskositätszahlen zu verwenden. Da besonders bei den höher molekularen Nitrocellulosen dieser Einfluß des Geschwindigkeitsgefälles auf die Viskositätszahl beträchtlich wird, so wollen wir hier diesen Effekt etwas näher diskutieren.

Die Abhängigkeit der Viskosität vom Geschwindigkeitsgefälle.

Die Viskosität einer Flüssigkeit ist bekanntlich eine Materialkonstante und ein Maß für das Verhältnis der zwischen zwei Flüssigkeitslamellen herrschenden Schergeschwindigkeit und der zwischen diesen wirkenden Kraft. Die Viskositätserhöhung in einer Lösung gegebener Konzentration ist, wie ausgeführt wurde, abhängig von der Natur der gelösten Moleküle, also ebenfalls im allgemeinen eine Stoffkonstante für ein bestimmtes System. Bei Lösungen von Hochpolymeren läßt sich nun zeigen[29], daß schon bei in üblichen Kapillarviskosimetern herrschenden Geschwindigkeitsgefällen die hydrodynamischen Kräfte in der strömenden Lösung genügend groß sein können, um sowohl eine Ausrichtung der gelösten Moleküle als auch eine Änderung ihrer Gestalt zu bewirken. Es ergeben sich so die bekannten Abweichungen vom *Poiseuille*schen Ausflußgesetz, die man als „Strukturviskosität" oder „Nicht-*Newton*sches Verhalten" bezeichnet[30].

Es hat sich gezeigt, daß man oft die Abhängigkeit der Viskosität vom Geschwindigkeitsgefälle durch folgende Beziehung wiedergeben kann[31]:

$$\eta = \eta_\infty - Q\,(G), \tag{14}$$

wobei η die gemessene Viskosität, η_∞ die Viskosität bei dem Geschwindigkeitsgefälle 0 und $Q(G)$ eine Funktion des Geschwindigkeitsgefälles G

[29] *H. Mark*, J. Appl. Physics **12**, 41 (1941).

[30] *W. Philippoff*, Die Viskosität der Kolloide. Dresden und Leipzig: Steinkopff. 1942.

[31] *G. de Wind* und *J. J. Hermans*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **70**, 521, 615 (1951).

ist, die wir leider nicht kennen. In diesen Fällen beobachten wir also praktisch eine Viskositätsabnahme mit steigendem Geschwindigkeitsgefälle.

Für die weiteren Betrachtungen erscheint er vorteilhaft, folgende Ursachen des Effektes zu unterscheiden:

1. Die *Orientierung* der Moleküle;

2. ihre *Gestaltsänderungen*, etwa wenn Kettenmoleküle im Strömungsgefälle gestreckt und entknäuelt werden.

Diese beiden Effekte treten für Nitrocellulose in leicht meßbarer Größenordnung erst bei einem Geschwindigkeitsgefälle von einigen 10^3 sek^{-1} auf. Da sie das Einzelmolekül betreffen, werden sie auch in sehr verdünnter Lösung nicht verschwinden, vielmehr in diesem Falle die bestimmende Rolle spielen[32].

3. Erreicht die *Konzentration* eine bestimmte Größe, deren Wert vom Molgewicht und der Gestalt des gelösten Moleküls abhängt, so kann *intermolekulare Wechselwirkung* eintreten: es kommt zur Bildung temporärer, übermolekularer Strukturen. Diese „Verfilzungen" erhöhen die Viskosität in bedeutendem Maße. Wird nun an eine derartige Lösung ein Strömungsgefälle angelegt, so wird dieses die temporären Strukturen zerreißen und damit die Viskosität *erniedrigen*. Dieser Effekt, der bei üblichen Schergeschwindigkeiten von einigen 10^2 sek^{-1} wesentlich größer ist als die unter 1 und 2 genannten, ist vor allem bei Polymeren mit hohem Molgewicht zu erwarten, insbesondere bei höheren Konzentrationen. Er wird im Gegensatz zu 1 und 2 schon bei sehr geringen Schergeschwindigkeiten auftreten. Wird die Konzentration vermindert, dem Einzelmolekül also mehr Raum zugewiesen, so sollte er schließlich verschwinden.

Betrachtet man nun die experimentelle Abhängigkeit der Viskosität vom Geschwindigkeitsgefälle (Abb. 3), so findet man, daß sie im Bereiche der üblichen Kapillarviskosimeter, das ist etwa $100 < G < 2000$ (sek^{-1}), recht gut durch eine gerade Linie dargestellt werden kann. In hohen Konzentrationen beobachtet man aber bei sehr kleinem Geschwindigkeitsgefälle einen plötzlichen steilen Aufschwung der Kurve (Abb. 3, höchste Konzentration), der wahrscheinlich auf den nun vorherrschenden Effekt 3, nämlich einsetzende intermolekulare Verfilzung, zurückzuführen ist. Leider ist es kaum möglich, den Punkt, wo dieser steile Aufschwung beginnt, einwandfrei festzustellen[33]. Da, wie gesagt, diese steile Viskositätserhöhung Molekülaggregaten zuzuschreiben ist, scheint es uns richtiger, das Verhalten des Einzelmoleküls bei sehr kleinem Geschwindigkeitsgefälle durch eine Extrapolation der geraden Linie in dieses Gebiet darzustellen.

[32] *W. Kuhn* und *H. Kuhn*, Helv. Chim. Acta 28, 1533 (1945).

[33] *K. Edelmann*, Faserforsch. u. Textiltechn. 8 (1951).

Für den linearen Bereich geht die obige Formel über in

$$\eta = \eta_\infty - K \cdot G, \tag{15}$$

wobei K eine Konstante ist, die vom betreffenden Molekül, seinem Molgewicht, seiner Gestalt in Lösung (und damit vom Lösungsmittel) und der Konzentration abhängt. Diese einfache Gleichung ist in wenig veränderter Form (die Änderungen betreffen Versuche, Näheres über die Konstante K auszusagen) von einer Anzahl von Autoren vorgeschlagen und zum Teil auch experimentell bestätigt worden[34]. Es soll später gezeigt werden, daß eine sowohl von uns in vorliegender Unter-

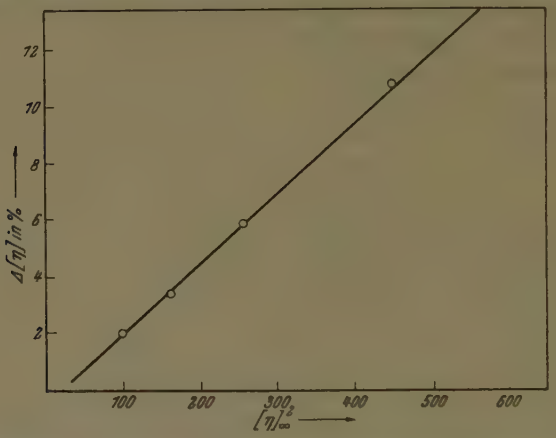


Abb. 14. Abhängigkeit der Zunahme von $[\eta]_{\bar{G}}$ (bei Korrektur von $\bar{G} = 1000\ \text{sek}^{-1}$ auf $\bar{G} = 0$).

suchung als auch von *Flory* an Polyisobutylenen[35] empirisch gefundene Beziehung die Differentialform dieser Gleichung darstellt.

Als maßgebend für das Einzelmolekül wird die Viskositätszahl (intrinsic viscosity) $[\eta]$ angesehen, die bekanntlich definiert ist als:

$$[\eta] = \lim_{c \to 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = \lim_{c \to 0} \frac{\ln \eta_{rel}}{c}. \tag{16}$$

Es erhebt sich nun die Frage nach der Abhängigkeit der Viskositätszahl vom Geschwindigkeitsgefälle. Nach dem Gesagten müßten wir erwarten, daß beim Grenzwert 0 der Konzentrationseffekt 3 verschwindet, nicht aber Effekt 1 und 2. Es werden daher die Verhältnisse im oben abgegrenzten Bereich, nämlich bei Geschwindigkeitsgefällen von 0 bis etwa 2000 sek^{-1}, durch eine gerade Linie angenähert werden können.

[34] *H. T. Hall* und *R. M. Fuoss*, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 265 (1951). — *G. de Wind* und *J. J. Hermans*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **70**, 521 (1951).

[35] *T. G. Fox*, Jr., *J. C. Fox* und *P. J. Flory*, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 1901 (1951).

Führen wir den Grenzübergang $c \to 0$ für unsere Gleichung durch, so erhalten wir:

$$[\eta]_{\bar{G}} = [\eta]_\infty - K' \cdot G, \tag{17}$$

wobei $[\eta]_{\bar{G}}$ dem Geschwindigkeitsgefälle $\bar{G}$, $[\eta]_\infty$ jedoch dem Geschwindigkeitsgefälle 0 entspricht, und K' wieder eine Proportionalitätskonstante ist, auf deren Diskussion wir aber hier nicht eingehen wollen.

In Tabelle 2 ist in Kolonne 5 die Zunahme in $[\eta]$ in Prozent angeführt, wenn das Geschwindigkeitsgefälle von $1000\,\mathrm{sek}^{-1}$ auf 0 erniedrigt wird. Tragen wir diese Größe gegen $[\eta]_\infty{}^2$ auf, so erhalten wir eine Gerade (Abb. 14). Das heißt, es gilt die Gleichung:

$$\frac{d[\eta]}{d\bar{G}} = k\,[\eta]_\infty{}^2. \tag{18}$$

Formt man diese Gleichung um, indem man anstatt $d[\eta]/d\bar{G}$ nunmehr $d\log[\eta]/d\bar{G}$ betrachtet, und führt man ferner die *Mark-Houwink*-Gleichung $[\eta] = K\,M^a$ ein (wobei a für Nitrocellulose annähernd gleich 1 ist), so sieht man, daß obige Beziehung identisch ist mit einer Gleichung, die *Flory* kürzlich an Polyisobutylenen[35] empirisch gefunden hat und die lautet:

$$\frac{d\log\eta_{sp}}{d\bar{G}} = k\,\frac{[\eta]^2}{M}. \tag{19}$$

Wir können also unsere Beziehung als einen Sonderfall der *Flory*schen Gleichung betrachten.

Ferner können wir annehmen, daß unsere Beziehung das Differentialgesetz für die Viskosität als $f(G)$ in unserem Bereich ist, aus dem wir durch Integration folgende allgemeine Beziehung gewinnen können:

$$[\eta]_{\bar{G}} = [\eta]_\infty - k \cdot [\eta]_\infty{}^2 \cdot \bar{G}. \tag{20}$$

Wie wir sofort sehen, ist diese Beziehung identisch mit der Näherungsformel von Gl. (17), die, wie wir erwähnten, von mehreren Autoren auf Grund theoretischer Überlegungen vorgeschlagen wurde. Die Konstante K' dieser Gleichung ergibt sich hierbei zu $[\eta]_\infty{}^2 \cdot k$, wobei wir nun k als die Zahl ansprechen können, die tatsächlich die Größe der Abhängigkeit der Viskosität der betreffenden Polymerenlösung vom Geschwindigkeitsgefälle beschreibt.

Zur Gewinnung der Viskositätszahl aus Messungen der relativen Viskositäten einer Lösung bei verschiedenen Konzentrationen ist bekanntlich eine Extrapolation nach $c = 0$ durchzuführen, für die eine ganze Reihe von Formeln zur Verfügung steht (etwa von *Schulz*, *Martin*, *Huggins*). Alle diese Formeln sind im wesentlichen gleich, wir führen hier als Beispiel die logarithmierte Gleichung von *Martin* an, die wir

auch in diesem Teil der vorliegenden Arbeit zur Extrapolation verwendet haben:

$$\log \eta_{sp}/c = \log [\eta] + k\,[\eta] \cdot c, \tag{21}$$

wobei k die sogenannte „*Martin*-Konstante" ist. Es kann nun gezeigt werden[36], daß sich Abweichungen vom normalen *Newton*schen Verhalten auch in der Konstanten k ausdrücken: steigt das Geschwindigkeitsgefälle, so wird letztere kleiner. Dieses Verhalten wurde recht deutlich in einer neueren Arbeit von *Conrad*[37] an Cellulose tatsächlich gefunden. Um zu zeigen, wie sich die *Martin*-Konstante in unserem Falle verhält, haben wir diese für verschiedene Geschwindigkeitsgefälle berechnet und in Abb. 15 gegen die Viskositätszahl aufgetragen. Wie man sieht, nimmt sie mit steigendem Geschwindigkeitsgefälle und steigender Viskositätszahl ab, welcher Befund im Einklang mit dem oben Gesagten und mit *Conrads* Beobachtungen steht.

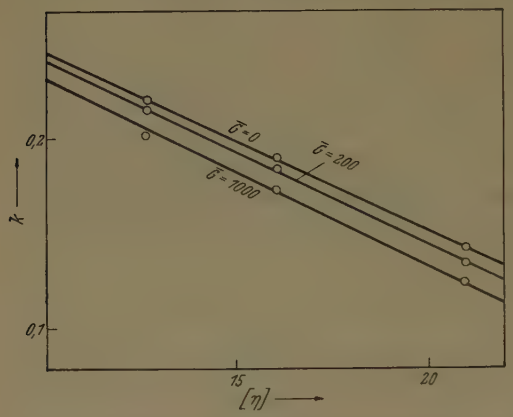


Abb. 15. Abhängigkeit der *Martin*-Konstante von $[\eta]$ und vom Geschwindigkeitsgefälle.

Zusammenfassung.

Die Viskositätszahlen einer Reihe technischer Cellulosen verschiedenen Ursprungs und mit Molgewichten eines großen Bereiches wurden in Cupriäthylendiaminlösung bestimmt. Sodann wurden die Cellulosen nitriert (bis zu einem Stickstoffgehalt von ungefähr 13,9%) und die osmotischen Molgewichte der Nitrocellulosen in Aceton gemessen. Ferner wurden die Viskositätszahlen der Nitrocellulosen in Aceton, Äthylacetat und Äthyllactat bestimmt. Diese Messungen ermöglichten die Aufstellung der folgenden empirischen Gleichung zwischen Molgewicht und Viskositätszahl für die Primärcellulosen:

$$[\eta] = 1{,}33 \times 10^{-4} \cdot M^{0{,}905},$$

welche zur Charakterisierung technischer Cellulosen empfohlen wird, da sie die experimentellen Ergebnisse für Cellulosen verschiedenen Ursprungs und mit einem Polymerisationsgrad zwischen 90 und 3000 gut repräsentiert.

---

[36] *J. Schurz*, in Vorbereitung.

[37] *C. M. Conrad*, *V. W. Tripp* und *T. Mares*, J. Phys. Coll. Chem. 55 1474 (1951).

Von den drei untersuchten Lösungsmitteln für die Nitrocellulosen ist Äthylacetat das beste (a der *Kuhn-Houwink-Mark*-Gleichung ist am größten), Aceton das schlechteste. Die Viskositätszahl war am größten in Äthylacetat, am kleinsten in Aceton. Die k'-Werte der *Hugginss*chen Gleichung waren am kleinsten in Äthylacetat, am größten in Aceton. Die Viskositäten wurden fernerhin nach den Theorien von *Debye-Bueche* und von *Kirkwood-Riseman* ausgewertet.

Die Abhängigkeit der Viskositätszahl von Nitrocelluloselösungen in Aceton vom Geschwindigkeitsgefälle wurde mit einem kürzlich entwickelten Instrument, das kurz beschrieben wird, bestimmt. Es wurde gefunden, daß bei Nitrocellulosen mit einem Molgewicht über 300000 der Einfluß des Geschwindigkeitsgefälles merklich wird. Durch lineare Extrapolation der η_{sp}/c-Werte bei verschiedenem Gefälle auf $\overline{G} = 0$ wurden Näherungswerte für $[\eta]_{\overline{G}=0}$ erhalten, die sicherlich die Eigenschaften des Makromoleküls besser darstellen als Viskositätszahlen bei unkontrolliertem Geschwindigkeitsgefälle.

Die in vorliegender Arbeit beschriebenen Messungen wurden unter Zusammenarbeit mit den Versuchslaboratorien der Firmen The Rayonier Corporation, Shelton, Wash. und The E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Richmond, Va. ausgeführt. Es ist uns ein Vergnügen, diesen Firmen hier unseren herzlichen Dank auszudrücken. Fernerhin wurden einige der Messungen zur Kontrolle von anderen Laboratorien nachgeprüft, und wir möchten daher Herrn Dr. *J. B. Nichols* (Chem. Dept. of E. I. du Pont de Nemours & Co.), Herrn Dr. *J. H. Elliott* (Hercules Powder Co.) und Herrn Dr. *H. P. Frank* (I. Chem. Universitätslaboratorium, Wien) dafür aufrichtig danken.

Zur Struktur der Polysiloxene. I.

Von

H. Frisch, I. Martin und H. Mark.

Aus dem Institute of Polymer Research, Polytechnic Institute of Brooklyn, Brooklyn 2, N. Y.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 24. Sept. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 16. Okt. 1952.)

Zur Stützung der Ansicht [Mh. Chem. **83**, 545 (1952)], die Makromoleküle der linearen Polysiloxene seien nicht einfache Ketten, sondern ineinandergefügte Systeme von vielen Ringen, werden experimentelle Ergebnisse an Lösungen dieser Stoffe in Toluol mitgeteilt.

1. Einleitung.

Eine der auffälligsten Eigenschaften der *linearen* Methyl- und Äthylpolysiloxene ist ihre geringe mechanische Widerstandsfähigkeit gegen Schub- und Zugspannungen. Polymere mit Molgewichten von über 100000 sind nur viskose Flüssigkeiten oder im besten Falle wachsartige, weiche Produkte, während die Polymere gleicher Molgröße, welche Kohlenstoff, Sauerstoff oder Stickstoffatome in der Kette enthalten, entweder feste, harte Kunststoffe oder zähe, nervige Kautschuke sind. Nur wenn man mit Hilfe drei- oder vierfach funktioneller Monomere Systeme von *stark verzweigten* und *vernetzten* Siloxenketten aufbaut, dann erhält man unlösliche, schwer erweichende und mechanisch widerstandsfähige Filme, die als isolierende Überzüge, als elastische Dichtungen und Stoßdämpfer Verwendung finden; die rein linearen Makromoleküle von Methyl- und Äthylsiloxenen sind aber stets Flüssigkeiten oder Wachse.

Wir haben in der letzten Zeit Lösungen von mehreren Polysiloxenen untersucht und die folgenden Eigenschaften bestimmt:

1. Die osmotischen *Molgewichte* in Toluol bei Temperaturen bis zu 100°C.

2. Die *Lichtstreuungen* der gleichen Lösungen unter verschiedenen Winkeln und bei mehreren Konzentrationen und Temperaturen.

3. Die *Viskositätszahl* in Toluol bei verschiedenen Temperaturen.

4. Die *Röntgendiagramme* in verschieden gestreckten und gewalzten Zuständen und

5. die *Strömungsdoppelbrechung* von Lösungen in verschiedenen Konzentrationen, Lösungsmitteln und bei verschiedenen Temperaturen.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind im wesentlichen folgende:

1. Die von uns untersuchten Methyl- und Äthylpolysiloxene haben osmotische Molgewichte zwischen 100000 und 1000000, die nur ganz geringe Dissoziationseffekte bei höheren Temperaturen zeigten und daher nicht die Folge von zwischenmolekularer Aggregation sein können.

2. Die Produkte mit Molgewichten bis 500000 sind viskose Flüssigkeiten, jene mit höheren Molgewichten sind Wachse.

3. Das Lichtstreuungsvermögen unter mehreren Winkeln und bei mehreren Konzentrationen und Temperaturen ergibt in Toluol für die isolierten Moleküle Dimensionen, die erheblich *über* jenen der entsprechenden Kohlenstoffpolymeren liegen.

4. Der Zusammenhang zwischen den Viskositätszahlen und den osmotischen Molgewichten führt zu ähnlichen Ergebnissen wie das Lichtstreuungsvermögen.

5. Die Röntgendiagramme gestreckter und gewalzter Wachse von Methyl- und Äthylpolysiloxenen mit Molgewichten um 1000000 zeigen deutliche und scharfe Segmente, die auf das Vorhandensein orientierter Bereiche hinweisen. In allen Fällen zeigte sich aber auch eine starke diffuse Streuung, die das Vorliegen von erheblichen Mengen amorphen Materials anzeigt.

6. Es ist nicht leicht, mit Lösungen der obgenannten Produkte deutliche Strömungsdoppelbrechungseffekte zu erzielen; die Makromoleküle dieser Substanzen sind entweder schwer orientierbar oder ihre Relaxationszeiten sind so klein, daß eine einmal hergestellte Orientierung rasch wieder durch die unregelmäßige Molekularbewegung zerstört wird.

Das eigentümliche mechanische Verhalten der Methyl- und Äthylpolysiloxene wird gewöhnlich durch den stark polaren Charakter der —Si—O—Si-Bindung erklärt, der zwei wichtige Folgen hat:

1. Der *Valenzwinkel* —O—Si—O— ist *größer* (etwa 130°) als und *nicht so scharf definiert* wie der zwischen zwei C—C-Bindungen; bei gegebener Temperatur ist daher eine Silizium-Sauerstoff-Kette viel *biegsamer* als die entsprechende Kohlenstoffkette. Dies bewirkt eine größere Beweglichkeit der statistischen Kettenelemente und damit eine niedrige Viskosität, eine niedrige Temperaturabhängigkeit der Viskosität und eine rasche Relaxation aus einem aufgezwungenen Spannungszustand.

2. Die relativ geringe Definiertheit der Valenzwinkel an den Silizium- und Sauerstoffatomen wird auch verantwortlich gemacht für die ausgesprochene Tendenz der Polysiloxene, *größere Ringe* zu bilden. Ring-

förmige Polymere mit 20 und mehr Siliziumatomen sind isoliert und charakterisiert worden und zeigen die relativ leichte Bildung solcher Systeme im Laufe der Polymerisation an. Bekanntlich sind Ringe von ähnlicher Größe bei Ketten mit Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Stickstoffatomen sehr selten.

3. Der polare Charakter der —O—Si—O-Bindung beeinflußt die Substituenten am Siliziumatom in der Weise, daß die *Molkohäsion* stark *herabgesetzt* wird. So wurde zum Beispiel gefunden, daß die zwischenmolekulare Anziehung zweier $—Si(CH_3)_2$-Gruppen nur etwa 1000 cal beträgt, während zwei $—C(CH_3)_2$-Gruppen etwa die doppelte Molkohäsion besitzen.

Es kann kein Zweifel bestehen, daß der polare Charakter der —O—Si—O-Bindung in letzter Linie für das eigenartige Verhalten der Polysiloxene verantwortlich ist, doch scheinen die drei soeben angeführten Punkte für eine quantitative Erklärung der oben erwähnten Meßergebnisse nicht ganz auszureichen. Wir möchten daher eine weitere Annahme für das zahlenmäßige Verständnis der mechanischen Eigenschaften der hochmolekularen, nicht vernetzten Polysiloxene hinzufügen, nämlich das Vorhandensein von *Ringen, die wie die Glieder einer Kette ineinandergreifen.* Nach dieser Annahme besteht ein Polymethylsiloxen vom Molgewicht 800000 nicht nur aus linearen Ketten von etwa 1000 $—O—Si(CH_3)_2$-Einheiten, sondern enthält einen erheblichen Anteil von Molekülen, die aus größeren Ringen bestehen, welche sich gegenseitig durchdringen. Spezielle Formen für solche Ringketten wären zum Beispiel 200 Ringe von je 50 $—O—Si(CH_3)_2$-Einheiten oder 100 Ringe von je 100 solcher Einheiten usw. Im Hinblick auf den statistischen Charakter der Schließung und Öffnung solcher Ringe wird es zweckmäßig sein anzunehmen, daß eine größere Zahl von Polymethylsiloxenmolekülen mit dem Molgewicht 800000 aus einer *Mannigfaltigkeit von Arten* besteht, die von einer einzigen linearen Kette mit etwa 1000 Einheiten über eine Serie von Ringketten mit abnehmender Ringgröße bis zu einer Ringkette von so kleinen Ringen reicht, daß ihre gegenseitige Durchdringung gerade noch möglich ist. Im vorliegenden Falle von Polymethylsiloxenen wäre dies eine Kette von 500 Ringen, deren jeder aus etwa 20 Einheiten besteht. Dort, wo beim Vorliegen von Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Stickstoffatomen in der Kette nur eine einzige Konfiguration — nämlich eine lineare Kette vom Molgewicht 800000 — vorliegen würde, hätte man hier ein Gemenge von sehr vielen verschiedenen Ringketten anzunehmen, deren statistische Verteilungsfunktion die relative Häufigkeit jeder einzelnen Gattung angibt. Das Molgewicht jeder einzelnen Ringkette wäre 800000 und daher würde das osmotische oder Lichtzerstreuungs-Molgewicht des Präparats zu 800000 bestimmt werden. Dennoch würde sich dieses Produkt so verhalten, als ob ein tatsächlich

lineares Polymere vom Molgewicht 800000 sehr stark durch kleinere ringförmige Moleküle plastifiziert wäre, weil die Ringketten eine regelmäßige Aneinanderlagerung nicht gestatten und daher einer Entwicklung seitlicher zwischenmolekularer Anziehung im Wege stehen. Die einzelnen Ringe der verschiedenen Ringketten sind ja nur „mechanisch" miteinander verbunden und werden daher eine vergleichsweise ähnlich große Beweglichkeit besitzen wie freie, nicht verwachsene Ringe von derselben Größe. Solche Ringe und ihre Eigenschaften sind aber von der Untersuchung niedrigmolekularer zyklischer Polyäthylsiloxene bekannt; es sind leichtbewegliche Flüssigkeiten mit Molgewichten zwischen 1000 und 4000,

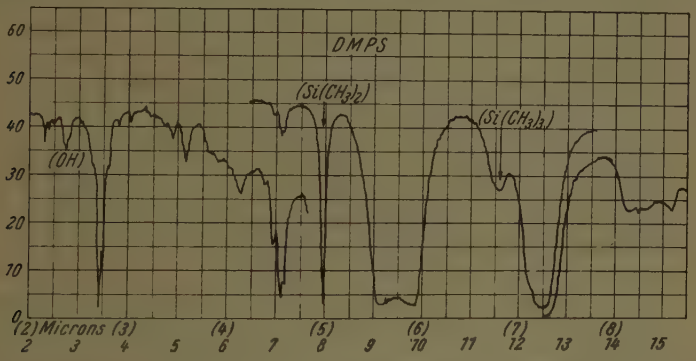


Abb. 1. UR-Transmissionsspektrum von linearem Dimethylpolysiloxen (DMPS); $[MG]_{osm.} \sim 100\,000$.

welche die typischen Eigenschaften von Weichmachern besitzen. Wenn daher ein lineares hochmolekulares Polymethylsiloxen stets eine gewisse Menge von Ringketten enthält, so kommt dies im wesentlichen darauf hinaus, daß es durch eine Substanz weichgemacht ist, die sich wegen des gleichen Molgewichtes weder durch Destillation, noch durch Fraktionierung abtrennen läßt. Wir glauben, daß die Annahme der Existenz solcher Ringketten im Einklang mit den grundlegenden Eigenschaften der —O—Si—O-Bindung steht und eine zusätzliche Erklärung für die eigentümlichen mechanischen Eigenschaften der sogenannten linearen hochpolymeren Polymethyl- und Polyäthylsiloxene und für die Resultate unserer neueren Messungen abgeben kann.

2. Versuchsergebnisse an Dimethyl- und Diäthylpolysiloxenen.

Die folgenden Präparate der Linde Air Products Corporation[1] sollen in dieser Mitteilung etwas näher besprochen werden.

[1] Den Herren Dr. *Jehle* und Dr. *Jellinek* von der Linde Air Products Corporation sind wir für die Überlassung der Präparate und für zahlreiche wertvolle Anregungen zu bestem Danke verpflichtet.

1. Ein *Dimethylpolysiloxen* (DMPS), das auf Grund seiner Herstellung als „lineares" Produkt gekennzeichnet ist. Es stellt eine wasserhelle, zähe Flüssigkeit dar, deren Viskosität bei 35° C etwa 1000 Poise beträgt. Die analytische Bestimmung des Hydroxylgehaltes ergab etwa 1×10^{-2} Gewichtsprozente OH, was bei Annahme einer Hydroxylgruppe an jedem Kettenende ein durchschnittliches Molgewicht von etwa 400000 ergibt. Abb. 1 zeigt das ultrarote Absorptionsspektrum dieser Substanz und läßt das Vorhandensein kleiner Mengen OH deutlich erkennen.

2. Ein „lineares" *Diäthylpolysiloxen* (DÄPS-1), das ebenfalls eine farblose, zähe Flüssigkeit mit einer Viskosität von etwa 1200 Poise

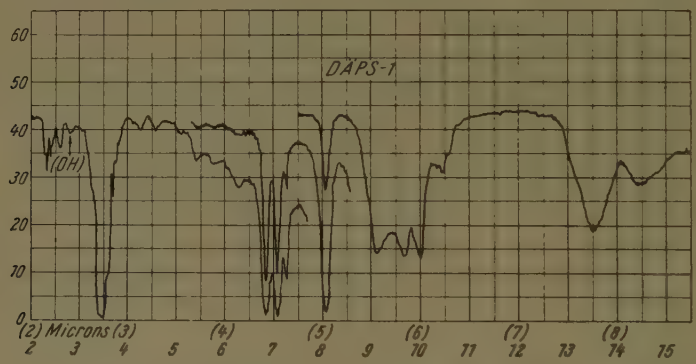


Abb. 2. UR-Transmissionsspektrum von linearem Diäthylpolysiloxen (DÄPS-1); $[MG]_{osm.} \sim 110\,000$.

darstellt. Analytische Bestimmung des Hydroxylgehaltes ergab keine einwandfreien Zahlen; das in Abb. 2 wiedergegebene ultrarote Absorptionsspektrum scheint jedoch noch das Vorhandensein von kleinen Mangen OH anzuzeigen.

3. Ein „lineares" *Diäthylpolysiloxen* (DÄPS-2) von höherem Polymerisationsgrad ist ein farbloses, leicht knetbares Wachs. Weder die analytische Bestimmung noch das in Abb. 3 gezeigte ultrarote Absorptionsspektrum läßt die Anwesenheit von OH-Gruppen erkennen.

Alle drei Präparate sind in organischen Lösungsmitteln in kleinen Konzentrationen löslich und konnten daher ohne Schwierigkeiten untersucht werden. Die erste systematische Versuchsreihe osmotischer und viskometrischer Messungen wurde von *I. Martin*[2] ausgeführt und später durch Lichtstreuungsmessungen und weitere osmotische und visko-

[2] *I. Martin*: Thesis for the Master's Degree am Polytechnic Institute of Brooklyn 1952; vorgetragen am Meeting der New York Section der ACS im Februar 1952.

metrische Beobachtungen von *H. Frisch* ergänzt. Tabelle 1 zeigt die erhaltenen osmotischen Molgewichte bei zwei verschiedenen Temperaturen in Toluol zusammen mit den osmotischen Steigungskonstanten. Man kann sehen, daß die Temperatur keinen systematischen Einfluß auf die Molgewichte hat und daß daher kein Grund zur Annahme irgendwelcher dissoziierbarer Komplexe vorliegt. Die μ-Werte zeigen an, daß

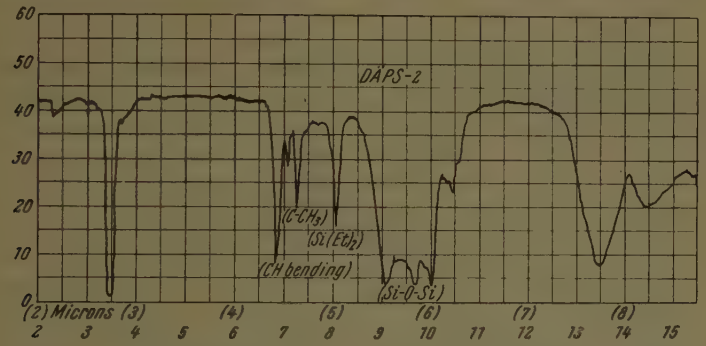


Abb. 3. UR-Transmissionsspektrum von linearem Diäthylpolysiloxen (DÄPS-2); $[MG]_{osm.} \sim 850\,000$.

Toluol ein mäßig gutes Lösungsmittel darstellt; sie halten sich in den Grenzen, die für andere makromolekulare Lösungen, z. B. Polystyrol in Methyläthylketon oder Polyisobutylen in Diisobutylen, gefunden worden sind.

Tabelle 2 enthält die Viskositätszahlen, gemessen in Toluol bei 25° C; die Werte beider Beobachter stimmen befriedigend überein. Tabelle 3

Tabelle 1.

	MG 29,4° C	MG 74,7° C	μ-Wert 29,4° C	μ-Wert 74,7° C
DMPS	103000	83800	0,43	0,42
DÄPS-1 ...	110000	108000	0,46	0,46
DÄPS-2 ...	850000	920000	0,46	0,46

schließlich zeigt die Ergebnisse der Lichtstreuungs-Dissymmetrie-Messungen, wofür auch die Werte beider Beobachter innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen.

Aus den osmotischen Molgewichten und den Dissymmetriewerten läßt sich nun eine Folgerung ziehen, die im Vergleich mit dem Verhalten normaler Kohlenwasserstoffketten bemerkenswert erscheint und als Hinweis für das Vorliegen einer abnormen Konfiguration der Polysiloxenmoleküle angesehen werden kann. Betrachten wir das Präparat DÄPS-2 mit einem Molgewicht von etwa 900000, so entspricht dies

einem Polymerisationsgrad von etwa 9000 (MG von —$Si(C_2H_5)_2O$— ist 102) und einer gestreckten Kettenlänge von etwa 29000 Å, wenn man den —O—Si-Abstand gemäß den Röntgenbefunden mit etwa 1,65 Å einsetzt. Ein Polystyrolmolekül vom Polymerisationsgrad 11000 mit dem Molekulargewicht von etwa 1100000 besitzt die gleiche Länge im völlig gestreckten Zustand. *P. Outer*, *C. I. Carr* und *B. Zimm*[3] haben aus Lichtstreuungsmessungen gefunden, daß der mittlere Abstand beider Enden eines solchen Moleküls in einem guten Lösungsmittel, wie Toluol, etwa 1000 Å beträgt, während in einem mäßig guten Lösungsmittel (Methyläthylketon) 840 Å gefunden wurden. Im Hinblick auf die geringe Starrheit der —Si—O-Bindung sollte man daher für das Diäthylpolysiloxen DÄPS-2 in dem mäßig guten Lösungsmittel Toluol ähnliche Werte erwarten. Die Auswertung der in Tabelle 3 enthaltenen Dissymmetriemessungen ergibt jedoch bei Annahme regelloser Knäuelform für die beiden Enden dieses Moleküls einen Abstand von etwa 1600 Å, ein Wert, der unerwartet groß ist und darauf hinweist, daß die mittlere Ausdehnung der Polysiloxenmoleküle in Lösung durch irgendeinen Faktor über das normale Maßvergrößert wird.

Tabelle 2.

	$[\eta]$ ccm/g *Martin*	$[\eta]$ ccm/g *Frisch*
DMPS	42,5	41,0
DÄPS-1 ...	50,0	49,5
DÄPS-2 ...	191,0	198,0

Tabelle 3. Dissymmetriekoeffizient.

	Martin	*Frisch*
DMPS	1,14	1,26
DÄPS-1 ...	1,50	1,50
DÄPS-2 ...	1,80	1,80

Als eine Möglichkeit zur Erklärung dieser Diskrepanz kann man nun das Vorliegen von Ringketten anführen, da eine theoretische Überschlagsrechnung gezeigt hat, daß die Enden einer Ringkette vom Polymerisationsgrad 9000, die aus 180 Ringen von je 50 Monomeren besteht, einen mittleren Abstand von etwa 3000 Å besitzen, so daß in der Tat das Vorhandensein verschiedenartiger ineinander verketteter Ringsysteme die ungewöhnlich große Dissymmetrie verständlich machen könnte.

Um diese Möglichkeit in quantitativer Weise prüfen zu können, wird es zweckmäßig sein, zunächst die Statistik der Bildung von Ringketten und ihre speziellen Eigenschaften zu untersuchen und Formeln abzuleiten, welche die Wahrscheinlichkeit für die Bildung solcher Ringketten unter gegebenen Versuchsbedingungen angeben. Ein erster Schritt in dieser Richtung wird in der nächsten Arbeit vorgelegt werden.

[3] *P. Outer*, *C. I. Carr* und *B. Zimm*, J. Chem. Physics 18, 830 (1950).

Über Salze des 2,4,6-Triamino-triazins-(1,3,5) [Melamins].

Von

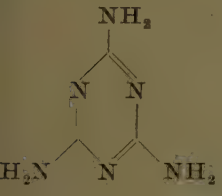
Kurt Rehnelt.

Aus dem Laboratorium des Klebstoffwerkes der Fa. Henkel & Cie. GmbH., Düsseldorf.

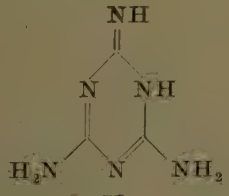
(Eingelangt am 22. Dez. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 15. Jan. 1953.)

Es wurden Salze des 2,4,6-Triamino-triazins-(1,3,5) hergestellt und einige davon auf ihre Wirksamkeit gegenüber Mikroorganismen geprüft.

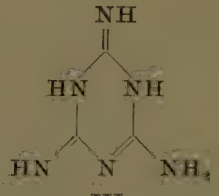
Bei den Reaktionsprodukten von Triamino-triazin (I) mit Säuren handelt es sich in den meisten Fällen um Anlagerungsverbindungen im Sinne *Radlbergers*[1] an die gewöhnlich einsäurig reagierende Base (III). I tritt noch in einer 2- und 3wertigen Form auf. *Ostrogovich*[2] gibt dafür die Formulierungen I, II und III.



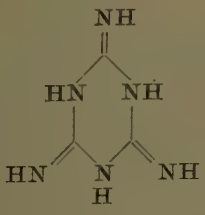
I



II



III



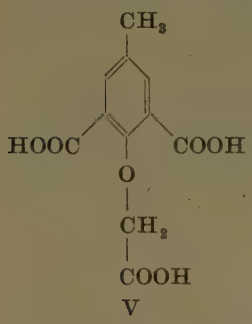
IV

[1] *L. Radlberger*, Mh. Chem. **29**, 948 (1908).

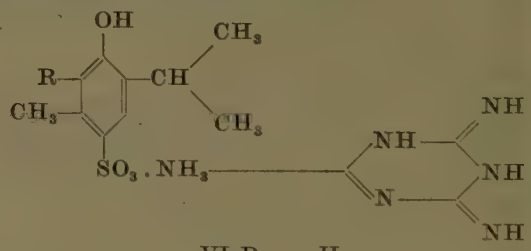
[2] *A. Ostrogovich*, Gazz. chim. ital. **65**, 566 (1935).

Endglied dieser Reihe ist das Isomelamin (IV). Eigene Untersuchungen beschränken sich auf die Herstellung neuer Salze, von denen einige auf ihre antibiotische Wirkung geprüft wurden. Andere wieder könnten zum mikrochemischen Nachweis von I benützt werden und eignen sich auch, besonders die schwerlöslichen Verbindungen, zur Abscheidung von Melamin. Neben den neu hergestellten Verbindungen wurde unter anderem das Dimelamin-hydrosulfat-dihydrat[3], das Salz des [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4-azo-1⟩-naphthols-(2)[1] und das Melamin-dihydrooxalat[2] erhalten.

Die Substanzen zeigen keine Schmp., sondern nur Zersp., wobei das Salz der [p-Methyl-o,o'-dicarboxy-phenoxy-(1)]-essigsäure (V) einen relativ niedrigen Zersetzungspunkt besitzt. Besonders stabil ist das Phosphat[4], welches nach seiner Zusammensetzung 2wertiges Melamin enthalten sollte. Es ist bis 360° unverändert. In wäßriger Lösung werden die Verbindungen durch Natron- oder Kalilauge vollkommen gespalten. Das o-Bromthymol-p-sulfonsäuresalz wird z. B. bei 150 bis 200° (geschlossenes Rohr) — analog dem Kaliumsalz[5] — im sauren Bereich in o-Bromthymol und Melaminsulfat zersetzt.



V



VI R = —H
VII R = —Br

Nachfolgend in Tabelle 1 eine Zusammenstellung der Verbindungen. Über die Wertigkeit des Melamins und die Kristallform der Salze lassen sich unter Berücksichtigung der von *Byk*[6], *Liebig*[4], *Claus*[7], *Jäger*[3], *Drechsel*[3], *Nencki*[8], *Zimmermann*[9], *Hofmann*[10], *Ponomarew*[11], *Andreasch*[12],

[3] *J. H. Jäger*, Ber. dtsch. chem. Ges. **9**, 1555 (1876). — *E. Drechsel*, J. prakt. Chem. (2) **13**, 332 (1876).

[4] *J. Liebig*, Ann. Chem. **10**, 23 (1834); dort wird eine Zusammensetzung nicht angegeben.

[5] *A. Claus* und *E. Krause*, J. prakt. Chem. (2) **43**, 344 (1891).

[6] *S. Byk*, J. prakt. Chem. (2) **20**, 345 (1879).

[7] *A. Claus*, Ann. Chem. **179**, 123 (1875).

[8] *M. Nencki*, J. prakt. Chem. (2) **17**, 236 (1878).

[9] *C. Zimmermann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **7**, 289 (1874).

[10] *A. W. Hofmann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **18**, 2759, 2760 (1885).

[11] *J. Ponomarew*, J. Soc. phys. chim. russe **8**, 215 (1876).

[12] *R. Andreasch*, Chem. Zbl. **1927 II**, 1033.

Tabelle 1.

Nr.	Salz der	Formel	Zersp.	Kristallform
1	Orthophosphorsäure	$3\,C_3H_6N_6,\ 2\,H_3PO_4 + H_2O$	360°	federartige Kristallbüscheln
2	Perchlorsäure	$C_3H_6N_6,\ HClO_4 + H_2O$	subl.	Nadelbüscheln
3	Monochloressigsäure	$C_3H_6N_6,\ C_2H_3O_2Cl$	—	lange seidige Nadeln
4	Dichloressigsäure	$C_3H_6N_6,\ C_2H_2O_2Cl_2 + H_2O$	—	Nadeln in Doppelfächern
5	β-Naphthalinsulfonsäure	$C_3H_6N_6,\ C_{10}H_8O_3S$	—	lange, sechsseitige Blättchen
6	α-Naphthalinsulfonsäure	$C_3H_6N_6,\ C_{10}H_8O_3S + H_2O$	320°	kurze, sechsseitige Blättchen
7	p-Anilinsulfonsäure	$C_3H_6N_6,\ C_6H_7O_3NS + H_2O$	—	kurze, achtseitige Blättchen
8	p-Toluolsulfonsäure	$C_3H_6N_6,\ C_7H_8O_3S + H_2O$	320°	lange Nadeln, welche bei Spaltung noch Blättchenform erkennen lassen
9	p-Thymolsulfonsäure	$C_3H_6N_6,\ C_{10}H_{14}O_4S + 2\,H_2O$	—	Nadeln oder zu Nadeln ausgeartete sechsseitige Blättchen
10	[p-Methyl-o,o′-dicarboxy-phenoxy-(1)]-essigsäure	$C_3H_6N_6,\ C_{11}H_{10}O_7 + H_2O$	260°	Nadeln
11	o-Bromthymol-p-sulfonsäure	$C_3H_6N_6,\ C_{10}H_{13}O_4BrS + 2\,H_2O$	300°	zu Büscheln vereinigte Nadeln, welche schräg abgeschnitten sind
12	Chromsäure	$2\,C_3H_6N_6,\ H_2CrO_4$	—	bäumchenförmig verzweigte, lange orangegelbe Nadeln

Ostrogovich[2] und *Radlberger*[1] hergestellten Verbindungen einige Aussagen machen. Gegen aromatische Sulfonsäuren verhält sich das Triazin nach den bisherigen Versuchen wie eine einsäurige Base. Bei schwachen Säuren aliphatischer Natur treten auch noch höhere Wertigkeiten auf (Dioxalat). Gegen Phosphorsäure verhält es sich zweiwertig.

Die Kristallform der Salze von Arylsulfonsäuren ist die von Blättchen. C-Seitenketten verzerren die Blättchen zu Nadeln; beim Vorliegen von NH_2-Gruppen dagegen bleibt der Blättchencharakter erhalten. Auch bei Einführung der Azogruppe tritt die Blättchenform noch auf, sie ist hier fast rhombisch. Halogenisierte Fettsäuren geben nadelige Salze. Bei SO_3H-gruppenfreien aromatischen Säuren sind die Kristalle der Salze nadelförmig. Die Einführung von Halogen (Brom) in den Kern verändert die an und für sich schon nadeligen Kristalle des p-Thymolsulfonsäuresalzes nicht besonders merklich.

Unter der Quarzlampe (UV-Schwarzfilter) mit Licht der Wellenlänge von 366 mμ gab das Salz der [Benzolsulfonsäure-(1)]-⟨4-azo-1⟩-naphthol-(2)-Verbindung keine, der α-Naphthalinsulfonsäure eine intensiv hellblaue, der Monochloressigsäure hellblaue, der p-Anilinsulfonsäure und p-Thymolsulfonsäure schwach orange, der o-Bromthymol-p-sulfonsäure keine Fluoreszenzfarbe. Das Bariumsalz der o-Bromthymol-p-sulfonsäure gab eine schwach orange Färbung.

Einen kleinen Überblick über die bakteriostatische Wirkung vermittelt Tabelle 2.

Tabelle 2.

Nr. des Salzes	Staph. aureus	Bact. coli	Proteus	Mycobact. phlei	Mycobact. lacticola
2	+	—	—	+	n. b.
3	+	+	++	+++	n. b.
6	—	+	—	+	n. b.
7	—	—	—	—	n. b.
8	—	+	+	+	n. b.
9	—	+	+	+++	+
10	—	+	++	+	n. b.
13	—	—	+	++	n. b.

(− = keine, + = sehr geringe, ++ = geringe, +++ über 1 cm ⌀ Hemmzone, n. b. = nicht bestimmt.)

Experimenteller Teil.

Es wurde in wäßr. Lösung gearbeitet. Alle Zersp. sind auf der Heizbank gemessen. Das Perchlorat ist, wie auch das anderer Amine[13], relativ beständig. Die Bromierung bei Salz Nr. 11 (VII) erfolgte nach *Claus* und *Krause*[5], die Sauerstoffbestimmung nach *Unterzaucher*[14]. Bei Salz Nr. 13

[13] *K. A. Hofmann, A. Metzler* und *K. Höbold*, Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 1080 (1910).

[14] *J. Unterzaucher*, Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 391 (1940); Mikrochem. **36/37**, 706 (1951).

Tabelle 3 (Analysenbelege).

Salz Nr.	Formel		C	H	O	N	Cl	Br	S	P	Cr
1	$C_9H_{26}O_9N_{18}P_2$	ber.	18,25	4,42	—	42,56	—	—	—	10,46	—
	(592,40)	gef.	18,30	4,38	—	42,50	—	—	—	10,52	—
2	$C_3H_9O_5N_6Cl$	ber.	14,73	3,71	—	—	14,50	—	—	—	—
	(244,61)	gef.	14,69	3,68	—	—	14,53	—	—	—	—
3	$C_5H_9O_2N_6Cl$	ber.	27,22	4,11	—	—	16,07	—	—	—	—
	(220,63)	gef.	26,77	4,13	—	—	15,68	—	—	—	—
4	$C_5H_{10}O_3N_6Cl_2$	ber.	21,99	3,69	—	—	—	—	—	—	—
	(273,10)	gef.	22,26	3,80	—	—	—	—	—	—	—
5	$C_{13}H_{14}O_3N_6S$	ber.	46,69	4,22	—	25,15	—	—	9,59	—	—
	(334,35)	gef.	46,65	4,33	—	25,51	—	—	9,80	—	—
6	$C_{13}H_{16}O_4N_6S$	ber.	44,31	4,57	—	—	—	—	—	—	—
	(352,37)	gef.	44,12	4,43	—	—	—	—	—	—	—
7	$C_9H_{15}O_4N_7S$	ber.	34,04	4,74	—	—	—	—	—	—	—
	(317,23)	gef.	33,57	5,05	—	—	—	—	—	—	—
8	$C_{10}H_{16}O_4N_6S$	ber.	37,96	5,10	—	—	—	—	10,13	—	—
	(316,34)	gef.	38,00	4,86	—	—	—	—	10,23	—	—
9	$C_{13}H_{24}O_6N_6S$	ber.	39,79	6,16	—	—	—	—	8,17	—	—
	(392,43)	gef.	39,79	6,22	—	—	—	—	8,06	—	—
10	$C_{14}H_{18}O_8N_6$	ber.	42,21	4,55	—	21,10	—	—	—	—	—
	(398,33)	gef.	42,46	4,42	—	21,18	—	—	—	—	—
11	$C_{13}H_{23}O_6N_6BrS$	ber.	33,12	4,92	20,37	17,83	—	16,96	6,80	—	—
	(471,35)	gef.	33,09	4,92	21,57	17,15	—	16,62	6,84	—	—
12	$C_6H_{14}O_4N_{12}Cr$	ber.	—	—	—	45,4	—	—	—	—	14,1
	(370,28)	gef.	—	—	—	44,7	—	—	—	—	15,3
13	$C_{19}H_{18}O_4N_8S$	ber.	50,21	3,99	—	—	—	—	7,05	—	—
	(454,45)	gef.	50,42	4,04	—	—	—	—	7,34	—	—
14	$C_7H_{10}O_8N_6$	ber.	27,46	3,29	—	27,47	—	—	—	—	—
	(306,20)	gef.	27,65	3,68	—	28,92	—	—	—	—	—
15	$C_6H_{18}O_6N_{12}S$	ber.	18,65	4,69	—	43,51	—	—	8,30	—	—
	(386,36)	gef.	18,70	4,48	—	42,69	—	—	8,35	—	—

(Tabelle 3), dem Melamin-[naphthol-(2)]-<1-azo-4>-benzolsulfonat-(1)[1], kann die Kristallform unter dem Mikroskop als die hellorangegelber, ungemein kleiner, rhombischer, auch sechsseitiger, teilweise gerundeter Blättchen erkannt und die Beschreibung von *Radlberger*[1] dahin ergänzt werden. Salz Nr. 14 als Dioxalat[2] läßt sich auch analog dem Kleesalz auffassen: $C_3H_6N_6$, $C_2H_2O_4 + C_2H_2O_4$; Salz Nr. 15 in Tabelle 3 ist das Sulfat-dihydrat[3]. Die dort angeführten Verbindungen entsprechen in der Bezifferung denen in Tabelle 1.

Konstitutionsermittlung von Peptiden.

V. Über eine Möglichkeit zur Unterscheidung von α- und γ-Glutamylpeptiden.

IX. Mitteilung über Peptide[1].

Von

F. Wessely, K. Schlögl und E. Wawersich.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

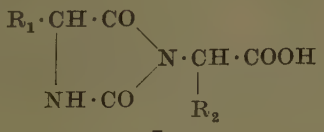
Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 8. Jan. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 15. Jan. 1953.)

α-Glutamylpeptide lassen sich von γ-Peptiden, wie an 2 Beispielen gezeigt wird, dadurch unterscheiden, daß die Cbzo-α-peptide im Gegensatz zu den γ-Isomeren zur Bildung eines Hydantoins der allgemeinen Formel II befähigt sind.

Die Beständigkeit der Peptidbindung in den genannten Peptiden gegen Hydrolyse in wäßriger Lösung wird untersucht und der zu erwartende Unterschied qualitativ mit Hilfe der Papierchromatographie festgestellt.

Die in früheren Mitteilungen[1–4] angegebene Möglichkeit zur Abspaltung der aminoendständigen und der ihr folgenden Aminosäure aus Peptiden in Form von substituierten Hydantoin-3-essigsäuren I schien auch zur Unterscheidung von α- und γ-Glutamylpeptiden mit endständiger Glutaminsäure geeignet.



I

[1] VIII. Mittlg.: *K. Schlögl, A. Siegel* und *F. Wessely*, Z. physiol. Chem. **291**, 265 (1952).

[2] *F. Wessely, K. Schlögl* und *G. Korger*, Mh. Chem. **83**, 1156 (1952).

[3] *F. Wessely, K. Schlögl* und *E. Wawersich*, Mh. Chem. **83**, 1426 (1952).

[4] *F. Wessely, K. Schlögl* und *E. Wawersich*, Mh. Chem. **83**, 1439 (1952).

Wir haben nun diese Möglichkeit geprüft und als anwendbar gefunden, worüber im folgenden kurz berichtet werden soll.

Bisher diente zur Klärung der Frage, welche Carboxylgruppe der Glutaminsäure an der Peptidbindung beteiligt ist, im wesentlichen Oxydation des Peptides mit H_2O_2, wie sie z. B. zur Konstitutionsermittlung von Glutathion[5] bzw. von Glutamylglycinen[6] herangezogen worden war. Dabei entstehen aus γ-Glutamylpeptiden Succinylpeptide, während aus den α-Verbindungen freie Bernsteinsäure erhalten wird.

Die Oxydation kann auch nach *Goldschmidt*[6, 7] mit NaOBr erfolgen und wurde in dieser Form in Kombination mit enzymatischem Abbau von *F. Haurowitz* und *F. Bursa*[8] zur Feststellung von γ-Glutamylbindungen in Proteinen verwendet.

In neuerer Zeit verwendeten *F. E. King* und *D. A. A. Kidd*[9] bzw. *W. J. Le Quesne* und *G. T. Young*[10] die Ninhydrinmethode nach *van Slyke*[11], bei der freie, zur Aminogruppe α-ständige Carboxylgruppen — wie sie nur in γ-, nicht aber in α-Glutamylpeptiden vorliegen — unter Abspaltung von CO_2 reagieren.

P. Jolles und *C. Fromageot*[12] reduzieren das Peptid mit $LiAlH_4$ und erhalten nach anschließender Hydrolyse aus γ-Glutamylpeptiden γ-Amino-δ-oxy-valeriansäure, während die α-Isomeren entsprechend die α-Amino-δ-oxy-valeriansäure liefern.

J. Kovacs und *V. Bruckner*[13] endlich zeigten das überwiegende Vorliegen von γ-Glutamylbindungen in einer nativen Poly-glutaminsäure aus Bacillus subtilis durch Überführung in das Poly-hydrazid, das beim *Curtius*-Abbau und anschließender Hydrolyse nur den Bernsteinsäure-halbaldehyd, nicht aber α,γ-Diaminobuttersäure gab, die aus α-Glutamylbindungen zu erwarten gewesen wäre.

Wie von uns früher gezeigt werden konnte[1–3], erleiden N-Carbalkoxy-peptide bei Einwirkung von Alkali primär Ringschluß unter Bildung von Hydantoinpeptiden, die dann weiter aufgespalten werden. Für diese Bildung des Hydantoinringes ist aber eine zur Peptidbindung α-ständige Aminogruppe erforderlich, wie sie in α-Glutamylpeptiden vorliegt; aus diesen sind dann Hydantoine des Typs II zu erwarten. N-Carbalkoxy-γ-glutamylpeptide dagegen müßten bei Alkoholabspaltung Verbindungen mit einem 7er Ring III geben, weshalb hier ein Ringschluß unmöglich erscheint.

[5] *J. H. Quastel, C. P. Stewart* und *H. E. Tunnicliffe*, Biochemic. J. **17**, 586 (1923). — *E. C. Kendall, B. F. McKenzie* und *H. L. Mason*, J. Biol. Chem. **84**, 657 (1929).

[6] *W. Voss* und *R. Guttmann*, Z. physiol. Chem. **204**, 1 (1932).

[7] *St. Goldschmidt, E. Wiberg, F. Nagel* und *K. Martin*, Ann. Chem. **456**, 1 (1927).

[8] Biochemic. J. **44**, 509 (1949).

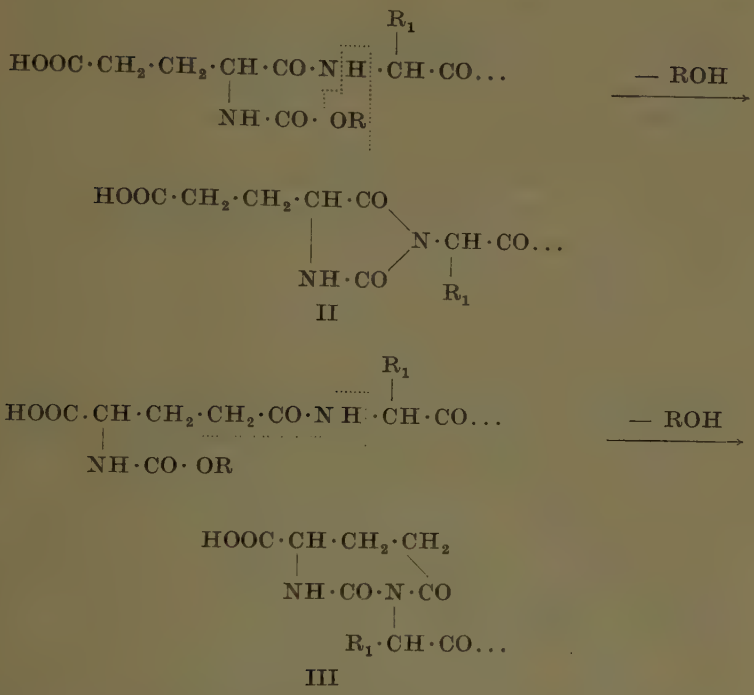
[9] J. Chem. Soc. London **1949**, 3315.

[10] J. Chem. Soc. London **1950**, 1954, 1959.

[11] *D. D. van Slyke, R. T. Dillon, D. A. MacFadyen* und *P. Hamilton*, J. Biol. Chem. **141**, 627 (1941).

[12] Biochim. Biophys. Acta **9**, 287 (1952).

[13] J. Chem. Soc. London **1952**, 4255.



II

III

Außerdem ist, wie schon früher an den freien Peptiden festgestellt wurde[6, 10, 14] und wie auch wir an den Cbzo-Peptiden zeigen konnten (siehe S. 266), die γ-Glutamylbindung gegen Hydrolyse sehr empfindlich, so daß schon die Alkalibehandlung zur Spaltung der Peptidbindung und damit zur Abspaltung von Glutaminsäure führen wird.

Zum Beweis dieser Überlegungen wurde nun das N-Cbzo-α-D-Glutamyl-glycin (in Form des Diäthylesters) einerseits und das N-Cbzo-γ-DL-Glutamyl-glycin anderseits unter völlig analogen Bedingungen dem Abbau unterworfen.

Die α-Verbindung haben wir nach *J. Melville*[15] dargestellt und 2 Stdn. mit 0,5 n 50%iger äthanol. NaOH[4] umgelagert; die Carbonyl-bisaminosäure wurde nicht isoliert, sondern sofort 3 Stdn. mit HCl in der Hitze behandelt, um Ringschluß zum Hydantoin I (R_1 = HOOC · . $CH_2 \cdot CH_2$, R_2 = H) herbeizuführen. Dieses konnte tatsächlich in einer Ausbeute von 84% d. Th. gewonnen werden. Diesem Hydantoin konnte theoretisch auch die andere mögliche Form (I, R_1 = H, R_2 = HOOC · $CH_2 \cdot CH_2$) zukommen, doch war dies sowohl aus Analogie

[14] *H. L. Mason*, J. Biol. Chem. **90**, 25 (1931).

[15] Biochemic. J. **29**, 179 (1935). — Siehe auch *W. Grassmann* und *F. Schneider*, Biochem. Z. **273**, 452 (1934).

zu früher erhaltenen Ergebnissen[3, 16] als auch auf Grund der Tatsache, daß auch aus dem isomeren Peptid N-Cbzo-Gly-D-Glu bei analoger Behandlung dasselbe Hydantoin, wenn auch — wie zu erwarten — in schlechterer Ausbeute, erhalten werden konnte, sehr unwahrscheinlich. Endgültig konnte aber die Struktur der vorliegenden Verbindung als die einer 5-(β-Carboxy-äthyl)-hydantoin-3-essigsäure durch Abbau mit $NaBH_4$[2, 3] bewiesen werden, bei dem Colamin erhalten und papierchromatographisch identifiziert wurde, was nur mit der genannten Struktur in Einklang zu bringen ist.

Das Hydantoin wurde außer durch Analyse auch durch hydrolytische Aufspaltung zu Glycin und Glutaminsäure, seinen R_F-Wert (Tabelle 1) und durch Überführung in den Diäthylester identifiziert und charakterisiert.

Das für den Parallelversuch benötigte N-Cbzo-γ-DL-Glu-Gly stellten wir durch Carbobenzoxylierung des nach[9] erhaltenen Dipeptides dar.

Als diese Verbindung nun analog dem α-Isomeren mit äthanol. NaOH und anschließend mit Säure behandelt wurde, konnte nach entsprechender Aufarbeitung durch Ätherextraktion (exper. Teil) praktisch keine ätherlösliche Substanz erhalten werden; wie ein Papierchromatogramm der wäßr. extrahierten Lösung anzeigte, war das Peptid in Glycin und Glutaminsäure gespalten worden.

Zuletzt wurde noch Glutathion[17] dem beschriebenen Abbau unterworfen. Zu diesem Zwecke wurde das Peptid nach *A. Schöberl*[18] mit H_2O_2 zum —S—S— Glutathion oxydiert, dieses carbobenzoxyliert und die rohe Cbzo-Verbindung, wie beschrieben, mit Alkali und Säure behandelt. Auch hier lagen, wie beim γ-Glu-Gly, nur Spuren ätherextrahierbarer Substanz vor, während die wäßrige Lösung Glutaminsäure, Glycin und wenig Cystin (als Cysteinsäure nach Oxydation mit Perameisensäure) enthielt. Wahrscheinlich war die Hauptmenge des Cystins bei der Alkalibehandlung zerstört worden, denn als das Glutathion von vornherein mit Perameisensäure oxydiert worden war, fand sich nach dem Abbau, bei dem wieder praktisch keine ätherlösliche Substanz anfiel, im Chromatogramm Cysteinsäure in Mengen, die etwa dem Glycin bzw. der Glutaminsäure entsprachen.

Zur Identifizierung und Trennung der im Verlauf dieser Arbeit erhaltenen Glutaminsäurederivate leistete die an anderen Stellen[1, 19] beschriebene Methode zum papierchromatographischen Nachweis von Säuren mit Umbelliferon als Fluoreszenzindikator gute Dienste. Die R_F-Werte der Verbindungen sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

[16] *E. Ware*, Chem. Rev. **46**, 403 (1950).

[17] Für die kostenlose Überlassung sind wir der Fa. *F. Hoffmann-La Roche*, Basel, zu großem Dank verpflichtet.

[18] Z. physiol. Chem. **201**, 167 (1931).

[19] *K. Schlögl* und *A. Siegel*, Mikrochem. **40**, 202 (1953).

Tabelle 1. R_F-Werte von Glutaminsäure-derivaten. Absteigend, Schleicher-Schüll 2043 b (rauh)[20]; n-Butanol-Äthanol-konz. Ammoniak-Wasser (4 : 4 : 1 : 1).

Verbindung	R_F-Wert
D-Glutaminsäure	0,05
Pyrrolidon-α-carbonsäure	0,21
N-Cbzo-D-Glutaminsäure	0,28
N-Cbzo-α-D-Glu-Gly	0,22
N-Cbzo-γ-DL-Glu-Gly	0,24
N-Cbzo-Gly-D-Glu	0,20
N-Phthalyl-γ-DL-Glu-Gly	0,08
Hydantoin I (R_1 = HOOC · CH_2 · CH_2, R_2 = H)	0,04

Da es für die Unterscheidung von α- und γ-Glutamylpeptiden nach der Hydantoinmethode wertvoll schien, auch den Unterschied der entsprechenden N-Cbzo-Peptide bei der Hydrolyse in wäßr. Lösung zu kennen, wurden — wie eingangs erwähnt — Versuche zur Klärung dieser Frage unternommen.

Quesne und *Young*[10] hatten zwar schon α- und γ-Glu-Gly in wäßr. Lösung 24 Stdn. bei 100° behandelt und in beiden Fällen Abspaltung von Glycin feststellen können, hatten aber keine Ergebnisse für kürzere Erhitzungszeiten angegeben, so daß zwischen beiden Peptiden kein qualitativer Unterschied festzustellen war; außerdem konnten diese Ergebnisse auch nicht ohne weiteres auf die Cbzo-Verbindungen übertragen werden.

Wir haben daher 1%ige wäßr. Lösungen von N-Cbzo-α- und γ-Glu-Gly auf 100° erhitzt und von Zeit zu Zeit Proben entnommen, die papierchromatographisch untersucht wurden. Und zwar wurden auf zwei getrennten Chromatogrammen einerseits mit Ninhydrin die abgespaltenen Aminosäuren bestimmt und anderseits mit Umbelliferon als Indikator die sauren Spaltstücke nachgewiesen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 bzw. Abb. 1 wiedergegeben.

Daraus geht hervor:

Freie Glutaminsäure trat erst nach 72 Stdn. und da nur in Spuren auf, anderseits war aber in keinem Fall Cbzo-Glu nachzuweisen; es mußte also die Glutaminsäure maskiert vorliegen. Das konnte aber nach den bisherigen Erfahrungen[6, 10] nur in Form der Pyrrolidon-α-carbonsäure der Fall sein, deren R_F-Wert (Tabelle 1) sich aber von den unveränderten Cbzo-Peptiden praktisch nicht unterscheidet.

Umgekehrt war es aber unwahrscheinlich, daß z. B. beim γ-Peptid nach 72 Stdn. der aufgetretene Fleck im Chromatogramm 2 mit R_F = 0,21 noch unverändertes Ausgangsmaterial darstellen sollte.

[20] Auf SS 2043 b (glatt) sind die R_F-Werte tiefer.

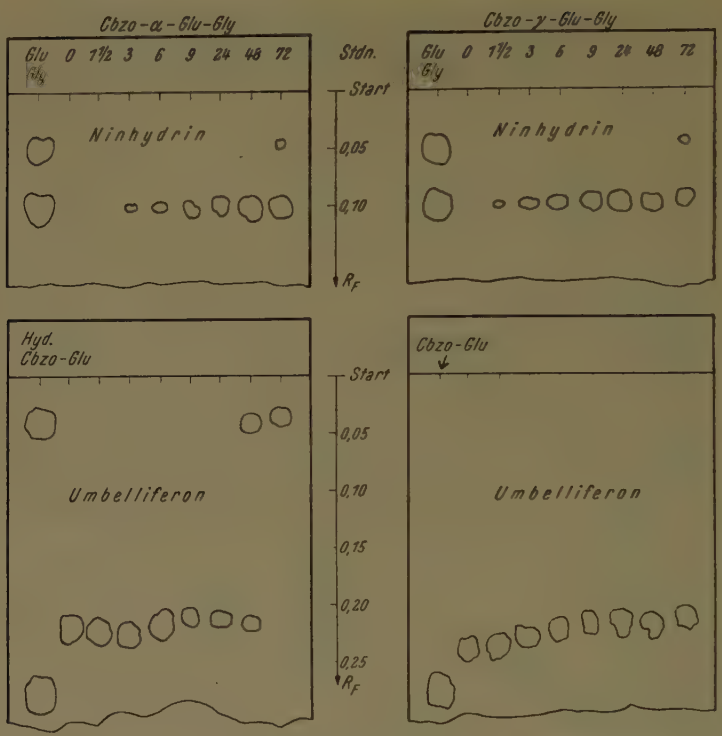


Abb. 1. Hydrolyse von Cbzo-α- und γ-Glu-Gly in wäßr. Lösung bei 100°. Exp. Bedingungen siehe Tabelle 2.

Tabelle 2. Hydrolyse von Cbzo-α- und γ-Glu-Gly.
Nach den angegebenen Zeiten wurden je 10 bzw. 3 µl (100 bzw. 30 µg) der 1%igen wäßr. Lösung entnommen und chromatographiert. Papier und Lösungsmittel siehe Tabelle 1.

Zeit in Stdn.	Chromatogramm 1 (Ninhydrin) je 30 µg				Chromatogramm 2 (Umbelliferon) je 100 µg	
	Cbzo-α-Glu-Gly		Cbzo-γ-Glu-Gly		Cbzo-α-Glu-Gly	Cbzo-γ-Glu-Gly
	Gly	Glu	Gly	Glu	R_F	R_F
0	—	—	—	—	0,22	0,24
1,5	—	—	+	—	0,22	0,24
3	+	—	++	—	0,23	0,23
4,5	+	—	++	—	0,22	0,23
6	++	—	+++	—	0,22	0,22
9	+++	—	++++	—	0,21	0,22
24	+++	—	++++	—	0,21	0,22
48	++++	—	++++	—	0,04 0,22	0,22
72	++++	+	++++	+	0,03	0,21

Die Intensität der Ninhydrinreaktion wird angenähert wiedergegeben durch — nichts, + Spuren, ++ schwach, +++ mittel, ++++ stark.

Wir haben daher Cbzo-Glu unter analogen Bedingungen in wäßr. Lösung bei 100° behandelt und fanden, daß — wie Abb. 2 zeigt — schon nach 3 Stdn. nur mehr Pyrrolidoncarbonsäure vorlag, während freie Glutaminsäure (Ninhydrinchromatogramm!) auch nach 48 Stdn. noch nicht vorlag und nach 72 Stdn. wieder nur in Spuren nachzuweisen war.

Es geht daraus also hervor, daß abgespaltene Cbzo-Glu sich tatsächlich zur Pyrrolidoncarbonsäure cyclisiert bzw. unter den vorliegenden Bedingungen überhaupt schon als solche abgespalten wird.

Beim Cbzo-α-Peptid war bereits nach 48 Stdn., stärker jedoch nach 72 Stdn., parallel zur Abspaltung von Glycin auch Ringschluß zum Hydantoin eingetreten, wie der Fleck mit R_F-Wert von 0,04 beweist. Die dem abgespaltenen Glycin äquivalente Menge von Cbzo-Glu bzw. Pyrrolidoncarbonsäure liegt wahrscheinlich unter der für den Nachweis mit Umbelliferon notwendigen Menge von etwa 15 bis 20 μg, bzw. lag ja nach 72 Stdn. etwas freie Glutaminsäure vor.

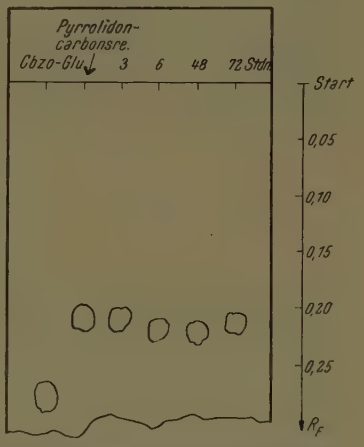


Abb. 2. Hydrolyse von Cbzo-Glutaminsäure in wäßr. Lösung. Exp. Bedingungen wie in Tabelle 2 angegeben. Chromatogramm mit Umbelliferon entwickelt.

Aus diesen Versuchen geht also hervor, daß auch im Falle der N-Cbzo-Verbindungen die Glutamylbindung in den γ-Derivaten labiler als in den α-Verbindungen ist, was sich auch bei der Alkalibehandlung, die für die Unterscheidung von α- und γ-Glutamylpeptiden erforderlich ist, zweifellos in der oben (S. 265) erörterten Weise auswirken wird.

Experimenteller Teil.

5-(β-Carboxy-äthyl)-hydantoin-3-essigsäure *I* (R_1 = HOOC · CH_2 · CH_2, R_2 = H).

a) Aus N-Cbzo-α-D-Glutamyl-glycin-diäthylester: 1,18 g Cbzo-α-D-Glu-Gly-ester[15] wurden in 9 ml Äthanol gelöst, mit 9 ml 1 n NaOH (3 Mol) versetzt und 2 Stdn. am Wasserbad zum Sieden erhitzt. Die angesäuerte Lösung wurde im Vak. zur Trockene gedampft und der Rückstand 3 Stdn. mit 10 ml konz. HCl zum Sieden erhitzt. Den Abdampfrückstand nahmen wir in Wasser auf, saugten von ungelöstem Hydantoin, das mit Wasser Cl^--frei gewaschen wurde, ab (0,33 g, Schmp. 178 bis 181°[21]) und extrahierten die vereinigten Mutterlaugen und Waschwässer 48 Stdn. mit Äther. Aus dem Äther fiel bereits während der Extraktion das Hydantoin in Nadeln

[21] Alle Schmelzpunkte dieser Arbeit wurden im Mikroschmelzpunktsapparat nach *Kofler* bestimmt.

aus, die 0,25 g wogen und von 179 bis 181° schmolzen. Gesamtausbeute 0,58 g (84% d. Th.). Aus Wasser Prismen. Schmp. 179 bis 181°.

$C_8H_{10}O_6N_2$. Ber. C 41,74, H 4,38, N 12,14. Äqu.-Gew. 115,08.
Gef. C 41,53, H 4,46, N 11,90. Äqu.-Gew. 116 (Titr.).

Nach 5stünd. Hydrolyse mit HCl bei 150° fanden sich im Papierchromatogramm Glycin und Glutaminsäure.

b) Aus N-Cbzo-Glycyl-D-glutaminsäure-diäthylester: 1,18 g N-Cbzo-Dipeptidester (dargestellt nach[22]) behandelten wir, wie oben beschrieben, mit 18 ml 0,5 n äthanol. NaOH (3 Mol) 2 Stdn. am Wasserbad und noch 3 Stdn. mit HCl. Hierauf wurde der Abdampfrückstand 48 Stdn. mit Äther extrahiert. Ausbeute 0,23 g (33% d. Th.). Aus Wasser Prismen vom Schmp. 179 bis 181°, die keine Depression im Mischschmp. mit dem nach *a)* gewonnenen Hydantoin zeigten und sich auch im Papierchromatogramm (Tabelle 1) als identisch erwiesen.

Konstitutionsermittlung des Hydantoins mit $NaBH_4$.

0,10 g Hydantoin wurden mit 5 ml $SOCl_2$ bis zur Lösung am Wasserbad erwärmt (3 Stdn.). Der Abdampfrückstand wurde mehrere Stdn. über KOH im Exsikkator getrocknet, hierauf in 5 ml absol. Dioxan gelöst und mit 0,070 g $NaBH_4$ 3 Stdn. im siedenden Wasserbad erhitzt. Der Abdampfrückstand wurde vorsichtig mit Wasser zersetzt, mit HCl eben angesäuert und 24 Stdn. mit Äther extrahiert. Den Ätherrückstand hydrolysierten wir 4 Stdn. mit HCl bei 150°, dampften hierauf im Vak. ab und chromatographierten aliquote Teile des Hydrolysats. Erst ab etwa 100 μg konnte Colamin nachgewiesen werden. Dieses wird nämlich, wie in Parallelversuchen festgestellt wurde, unter den hier angewandten Bedingungen (4 Stdn., 150°) in beträchtlichem Maße zerstört. Außerdem fanden sich im Chromatogramm noch geringe Mengen Glycin und Spuren Glutaminsäure, die wahrscheinlich von nicht reduziertem Hydantoin herrührten. Die Glutaminsäure mußte zur α-Amino-δ-oxy-valeriansäure reduziert worden sein. Tatsächlich war ein schwacher Fleck mit einem R_F-Wert von 0,14 festzustellen, der dieser Säure entsprechen dürfte[12] (Lösungsmittel und Papier siehe Tabelle 1).

5-(β-Carbäthoxy-äthyl)-hydantoin-3-essigsäure-äthylester.

0,15 g Hydantoin wurden in 15 ml absol. Äthanol gelöst, die Lösung mit HCl-Gas gesättigt und 30 Min. zum Sieden erhitzt. Der Abdampfrückstand ließ sich aus Äther-Petroläther umlösen. Prismen vom Schmp. 43 bis 45°. Ausbeute 0,13 g (70% d. Th.).

$C_{12}H_{18}O_6N_2$. Ber. C 50,34, H 6,34, N 9,79, OC_2H_5 31,44.
Gef. C 50,07, H 6,26, N 10,17, OC_2H_5 32,08.

N-Cbzo-Glycyl-D-glutaminsäure.

0,6 g des Diäthylesters[22] wurden in 5 ml Äthanol gelöst und mit 5 ml 1 n NaOH (3,3 Mol) 3 Stdn. bei Zimmertemp. verseift. Hierauf wurde mit konz. HCl eben angesäuert und im Vak. auf etwa 4 ml eingeengt. Das ausfallende Öl erstarrte nach einiger Zeit im Eisschrank. Ausbeute 0,32 g (63% d. Th.). Aus Äthanol-Äther-Petroläther Nadelbüschel. Schmp. 163 bis 165°. (Die Literatur[23] gibt für das L-Isomere als Schmp. 160 bis 162° und ein

[22] *V. Prelog* und *P. Wieland*, Helv. Chim. Acta **29**, 1128 (1946).
[23] *K. Hofmann* und *M. Bergmann*, J. Biol. Chem. **134**, 225 (1940).

$[\alpha]_D^{42}$ von + 4,0° an.) $[\alpha]_D^{20} = + 5{,}4°$ ($\alpha = + 0{,}3°$, $l = 2$ dm, $c = 2{,}76$ in Äthanol).

$C_{15}H_{18}O_7N_2$. Ber. N 8,28, Äqu.-Gew. 169,13.
Gef. N 8,19, Äqu.-Gew. 168,9 (Titr.).

N-Cbzo-γ-DL-Glutamyl-glycin.

2,5 g rohes Dipeptid[9] lösten wir in 25 ml Wasser, versetzten mit 2,0 g MgO, überschichteten mit 15 ml Äther und acylierten unter Eiskühlung mit 3 g (1,5 Mol) Benzylchlorkohlensäureester. Nach 40 Min. wurde 3mal mit Äther ausgeschüttelt, die wäßr. Lösung mit HCl angesäuert und mehrfach mit Chloroform und Essigester durchgeschüttelt. Die vereinigten Lösungsmittel wurden im Vak. verdampft und lieferten 0,6 g (14% d. Th.) festen Rückstand. Aus wenig Äthanol-Äther-Petroläther Nadeln. Schmp. 107 bis 109°. Die Substanz ist gut löslich in Wasser und Äthanol, schwer löslich in Essigester und Chloroform und fast unlöslich in Äther.

$C_{15}H_{18}O_7N_2$. Ber. C 53,25, H 5,36, N 8,28. Gef. C 53,27, H 5,60, N 8,34.

Nach 4stünd. Kochen mit HCl (konz.) fanden sich im Papierchromatogramm Glycin und Glutaminsäure.

Umlagerungsversuche.

a) Am N-Cbzo-γ-DL-Glu-Gly: 0,121 g Cbzo-Dipeptid wurden, wie bereits beschrieben, mit 2,2 ml 0,5 n äthanol. NaOH erhitzt und anschließend mit HCl behandelt. 48stünd. Extraktion mit Äther lieferte nur 3 mg Rückstand. Die wäßr. Lösung aus dem Extraktor zeigte im Papierchromatogramm Glycin und Glutaminsäure.

b) Am Glutathion: 1. Oxydation mit H_2O_2. 0,10 g SH-Glutathion[17] lösten wir in 1 ml Wasser, gaben eine Spur *Mohr*sches Salz zu und versetzten unter Eiskühlung mit 0,02 g Perhydrol in 0,5 ml Wasser. Nach 3stünd. Stehen bei Zimmertemp. wurde mit 1 ml Wasser verdünnt und diese Lösung zur anschließenden Carbobenzoxylierung verwendet.

2. Oxydation mit Perameisensäure. 0,10 g SH-Glutathion wurde in 10 ml Ameisensäure gelöst und mit 1,0 ml Perhydrol versetzt. Nach 15 Min. wurde mit Wasser verdünnt und im Vak. bei etwa 30° eingedampft. Der Rückstand wurde in 3 ml Wasser gelöst und zur Carbobenzoxylierung verwendet.

Die nach 1 oder 2 erhaltene wäßr. Lösung wurde mit 0,10 g $NaHCO_3$ und 0,1 ml Benzylchlorkohlensäureester unter Eiskühlung acyliert. Nach dem Ausschütteln mit Äther wurde mit HCl angesäuert, im Vakuumexsikkator über konz. H_2SO_4 zur Trockene gedampft und der Rückstand mit Essigester, Chloroform und Aceton ausgekocht. Den Abdampfrückstand (in beiden Fällen etwa 70 mg) behandelten wir wieder mit Lauge und Säure. 2tägige Extraktion mit Äther ergab in beiden Fällen nur Spuren Substanz (2 bzw. 4 mg).

Die wäßr. Lösungen aus dem Extraktor wurden im Vak. verdampft, der Trockenrückstand mit Aceton zur Entfernung von NaCl ausgekocht und im Fall 1 der Acetonrückstand mit Perameisensäure oxydiert. Im Papierchromatogramm mit Phenol als mobiler Phase fanden sich schließlich viel Glycin und Glutaminsäure neben wenig Cysteinsäure, während im Fall 2, wo schon primär mit Perameisensäure oxydiert worden war, Cysteinsäure in etwa äquivalenten Mengen vorlag.

Die Mikro-C-, H- und N-Analysen wurden von Herrn Dr. *G. Kainz* im Mikrolaboratorium des II. Chemischen Institutes ausgeführt.

Die Mahlungsfunktionen.

Von

G. F. Hüttig.

Aus den Instituten für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Graz.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 12. Jan. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 15. Jan. 1953.)

Die im Verlaufe einer Mahlung erhaltenen Ergebnisse der granulometrischen Analyse werden durch sechs verschiedene „Mahlungsfunktionen" dargestellt, von denen jede einzelne eine charakteristische Aussage beinhaltet. Die Ausführungen werden an zwei speziellen Beispielen in graphischer Darstellung erläutert.

Gelegentlich des Europäischen Treffens für Chemische Technik in Frankfurt am Main 1952 und des Internationalen Symposiums über die Reaktivität der Festkörper in Göteborg 1952[1] wurde auch über die Zermahlungsvorgänge als chemisches Problem diskutiert und die Berechtigung bzw. die Zweckmäßigkeit der Begriffe „Mechanochemie", „Bindungsspektrum", „Mahlungsfluß", „Mühlencharakteristik", „Mahlungsgleichgewicht" und die Anwendbarkeit der statistischen Mechanik[2] (wie sie etwa die Grundlage der kinetischen Gastheorie darstellt) auf die Zermahlungsvorgänge erörtert.

In der vorliegenden Mitteilung sollen solche Begriffe und Betrachtungsweisen dargelegt werden, welche für eine hypothesenfreie, von dem Zerfallsmechanismus des Einzelkornes unabhängige *Beschreibung* des Zermahlungsvorganges zweckmäßig sein können. Die unmittelbaren Beobachtungen über den Verlauf eines Mahlungsvorganges kann man in verschiedener Weise oder — wie man gleichbedeutend auch sagt —

[1] Vgl. die Vorträge von *G. F. Hüttig* in den Berichten dieser beiden Veranstaltungen.

[2] Vgl. hierzu die inzwischen erschienene Veröffentlichung: *O. Theimer*, Über die statistische Mechanik von Zermahlungsvorgängen. Kolloid-Z. **128**, 1 (1952).

durch verschiedene Funktionen beschreiben. Jede dieser Funktionen gibt eine anschauliche Vorstellung über eine bestimmte Charakteristik der Zermahlung, die dem Grundlagenforscher als Ausgangsstellung für seine Theorienbildungen und dem Praktiker zur Beurteilung von Mühle und Mahlgut dienen kann. Die bisherigen Untersuchungen von *O. Theimer* bzw. *G. F. Hüttig*[3] und anderen haben gezeigt, daß sich für diese Zwecke die folgenden sechs Funktionen anbieten: Die Durchgangscharakteristik (D), die Häufigkeit (H), der Mahlfluß (M), die Verteilungsverschiebung (V), die Zermahlungscharakteristik (Z) und die Bildungscharakteristik (B).

Im nachfolgenden werden diese „Mahlungsfunktionen" definiert, ihre anschaulich vorstellbare Aussage umrissen und an Versuchsreihen erläutert, die von *W. Ebersold*[4] in meinem Institut bei dem Mahlen von Sand in einer Kugelmühle beobachtet wurden. Der linke Teil der Abb. 1 bezieht sich auf Mahlungsvorgänge mit Stahlkugeln vom Durchmesser = 15 mm, der rechte Teil auf die in der ganz gleichen Weise vorgenommenen Mahlungen, wo bei unverändertem Gesamtgewicht der Stahlkugeln der Durchmesser der einzelnen Kugel 5 mm betrug.

1. Die „Durchgangscharakteristik" = D (gelegentlich auch „Summationskurve" genannt). Bezeichnet man mit x die Korngröße (Durchmesser) der Pulverteilchen und mit D die Gewichtsprozente desjenigen Pulveranteiles, der mit Korngrößen gleich oder kleiner als x in dem Pulver vorhanden ist, so nennt man die Funktion

$$D = f(x)$$

die „Durchgangscharakteristik". Sie ergibt sich unmittelbar aus der Siebanalyse eines Pulvers, indem D die Gewichtsprozente des Pulvers anzeigt, die durch ein Sieb von der Maschenweite = x hindurchgehen. In dem oberen Teil der Abb. 1 geben die mit D bezeichneten Kurven eine graphische Darstellung (Abszisse x, Ordinate D) von experimentell beobachteten Durchgangscharakteristiken. Hiebei beziehen sich die schwach ausgezogenen Kurven auf den ursprünglich (also zur Zeit = τ = = Null) vorliegenden Sand, wohingegen die stark ausgezogenen Kurven für das gleiche Pulver nach einer Mahldauer von τ = 30 Min. gelten.

Manche Autoren bevorzugen die Darstellung ihrer Ergebnisse in Form der „Rückstandscharakteristik". Diese Angaben sind gleichwertig derjenigen der Durchgangscharakteristik, nur daß hier statt D der Wert $(100 - D) = R$ als Funktion von x gesetzt wird.

2. Die „Häufigkeit" = H (= Kornhäufigkeitsverteilung) ist die Funktion

[3] Vgl. hierzu *G. F. Hüttig*, loc. cit. — *G. F. Hüttig* und *R. Kieffer*, Angew. Chem. **64**, 45—48 (1952). — *O. Theimer* und *F. Moser*, Kolloid-Z. **128**, 68 (1952).

[4] *W. Ebersold*, Dipl.-Arb., Techn. Hochsch. Graz (1953).

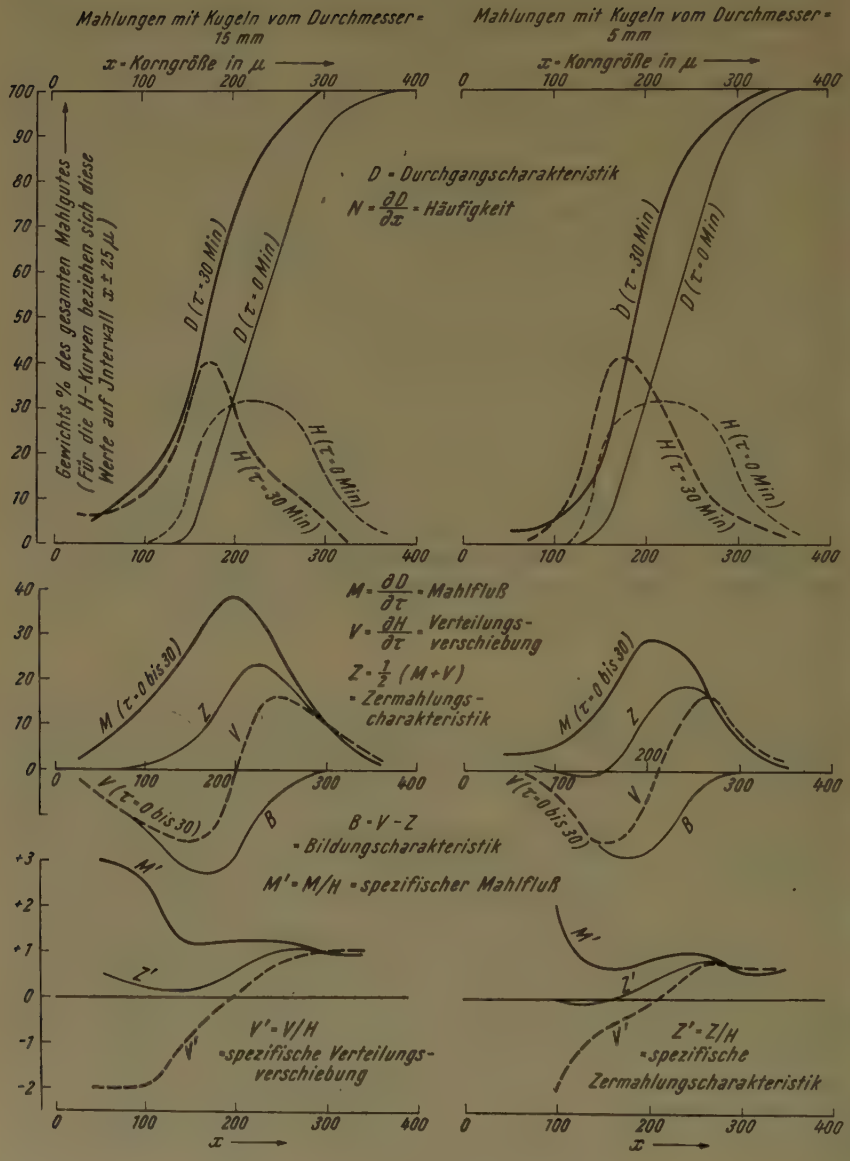


Abb. 1. Die verschiedenen Mahlungsfunktionen.

$$H = \frac{\partial D}{\partial x} = f'(x).$$

In der Abb. 1 sind in den gleichen Feldern wie die Durchgangscharakteristiken auch die daraus abgeleiteten Häufigkeiten $= H$ eingezeichnet. Die Länge der Ordinate, die in irgendeinem x-Wert errichtet wird, ist ein Maß für die Häufigkeit, mit welcher die Körner von der Größe des betreffenden x in dem Pulver vorhanden sind. So entnimmt man beispielsweise der Abb. 1, daß in dem ursprünglichen ungemahlenen Sand die Körner von einem Durchmesser $x = 225\,\mu$ am häufigsten vorkommen.

3. Der „Mahlfluß" $= M$ ist definiert durch den Ausdruck

$$M = \frac{\partial D}{\partial \tau};\ (x = \text{konstant})$$

wobei τ die Zeit (= Dauer der Mahlung) bedeutet. Dieser Ausdruck gibt an, wieviele Gewichtsprozente des Pulvers sich im Verlaufe der Zeit $d\tau$ aus Körnern von der Größe $> x$ in Körner von der Größe $< x$ gewandelt haben. In der Abb. 1 ist der Mahlfluß für die vorhin herangezogenen experimentellen Beispiele graphisch dargestellt, wobei $d\tau = 30$ Min. gesetzt ist. Man sieht, daß bei den mit Kugeln von 15 mm Durchmesser ausgeführten Versuchen der Mahlfluß bei etwa $x = 200\,\mu$ ein deutliches Maximum hat.

Werden in irgendeinem Größengebiet die Werte für den Mahlfluß negativ, so bedeutet dies, daß in diesem Gebiete die Mühle vorwiegend nicht größere Stücke zerkleinert, sondern im Gegenteil kleinere Stücke zu größeren zusammenschweißt (zusammensintert). Diese Erscheinungen sind bedeutsam für die mit dem „Zermahlungsgleichgewicht" zusammenhängenden Fragen. Die in der Abb. 1 dargestellten Mahlflüsse zeigen in keinem Gebiete negative Werte.

Für manche Zwecke ist es anschaulich, den Mahlfluß als *„spezifischen Mahlfluß"*

$$= M' = M/H$$

anzugeben. Auf diese Weise wird der Mahlfluß immer auf das *gleiche* in der Korngröße x vorhandene Pulvergewicht bezogen. Die graphische Darstellung der Abb. 1 (unterer Teil) zeigt, daß sich der spezifische Mahlfluß von dem Gebiete der größten bis herab zu etwa $x = 150\,\mu$ nur wenig ändert; immerhin liegt namentlich bei den mit Kugeln von 5 mm Durchmesser ausgeführten Versuchen auch in diesem Gebiet ein deutliches Maximum bei etwa $x = 250\,\mu$, dessen Lage und Höhe für die Wechselwirkung zwischen Mühlenbeschaffenheit und Mahlgut charakteristisch sein dürfte. Unterhalb etwa $x = 150\,\mu$ steigt der spezifische Mahlfluß um so mehr an, je kleiner die Teilchengröße wird. Der spezifische Mahlfluß ist in allen beobachteten Gebieten bei den

mit 5-mm-Kugeln durchgeführten Versuchen geringer, als bei den mit 15-mm-Kugeln ausgeführten, jedoch zeigt eine geringfügige Extrapolation, daß sich etwa unterhalb $x = 80\,\mu$ diese Sachlage gerade umkehrt.

4. Als „Verteilungsverschiebung" $= V$ bezeichnen wir den Ausdruck

$$V = -\frac{\partial H}{\partial \tau};\ (x = \text{konstant}).$$

Dieser Ausdruck gibt also an, in welchem Ausmaße sich die durch einen bestimmten x-Wert gekennzeichnete Pulvermenge im Verlaufe der Mahlungsdauer $d\tau$ ändert. Es ist selbstverständlich, daß diese Menge in den Gebieten der großen Körner abnehmen, in denen der kleinen Körner im gleichen Ausmaße zunehmen muß. Da die *Ab*nahme der positiven Leistung der Mühle entspricht, haben wir die „Verteilungsverschiebung" durch den *negativen* Differentialquotienten definiert. Auf diese Weise ergibt sich auch ein unmittelbarer Vergleich mit dem Mahlfluß, indem dieser mit der Verteilungsverschiebung dort identisch wird, wo der Mahlfluß ausschließlich auch einer Mühlenleistung entspricht. Die Kurven für V sind gleichfalls in der Abb. 1 eingezeichnet.

Auch hier ist es zweckmäßig, den Begriff der „*spezifischen Verteilungsverschiebung*"

$$= V' = V/H$$

einzuführen. Der Abb. 1 entnimmt man, daß die spezifische Verteilungsverschiebung um so höheren negativen Werten zustrebt, je kleiner x wird, daß also mit zunehmender Pulverfeinheit die Zerkleinerungstendenz der Mühle abnimmt, die Verschweißungstendenz zunimmt.

Die für einen bestimmten (konstanten) x-Wert angegebene Größe für die Verteilungsverschiebung setzt sich aus zwei algebraisch additiven Ausdrücken zusammen, so daß

$$V = -\frac{\partial H}{\partial \tau} = \frac{\partial H_1}{\partial \tau} - \frac{\partial H_2}{\partial \tau}$$

ist. Hierin bedeutet $\partial H_1/\partial \tau$ denjenigen Anteil des Pulvers von der Korngröße x, der durch Zermahlen in der Dauer von $\partial \tau$ in Körner von der Größe $< x$ umgewandelt wurde, also aus der Klasse der Körner von der Größe x *verschwunden* ist. Es bedeutet ferner $\partial H_2/\partial \tau$ denjenigen Anteil des Pulvers von der ursprünglichen Korngröße $> x$, welcher durch das Zermahlen in der Dauer von $\partial \tau$ in Körner von der Größe x umgewandelt wurde, also jene Menge, um welche die Klasse der Körner von der Größe x zugenommen haben. Diese beiden Ausdrücke betreffen die zwei Hauptfragen des Praktikers: In welchen Gebieten zermahlt die Mühle das Gut $(= Z)$ und was für Korngrößen werden hierbei gebildet $(= B)$?

5. Die „Zermahlungscharakteristik" $= Z$

$$= Z = \frac{\partial H_1}{\partial \tau} \sim \frac{1}{2}\,(M + V).$$

Von dieser Zermahlungscharakteristik läßt sich aussagen, daß sie kleiner sein muß als M und größer als V. Der Vorschlag von *O. Theimer* (loc. cit.), den Wert von Z wenigstens näherungsweise durch Bildung des arithmetischen Mittels aus M und V zu ermitteln, ist nur dort wirklich sinnvoll, wo der Unterschied von M und V gering ist, also in den Bereichen großer Pulverkörner (vgl. Abb. 1, mittlere Figurenreihe). Dort können wir auch feststellen, daß bei unseren Mühlen die absolute Zermahlungsleistung bei x etwa zwischen 225 und 250 μ ihr Maximum hat.

Die spezifische Zermahlungscharakteristik

$$= Z' = Z/H$$

ist am größten bei den größten Körnern und nimmt in der Richtung gegen die kleineren Körner kontinuierlich ab, um anscheinend etwa unterhalb $x = 150\,\mu$ praktisch gleich Null zu werden.

6. Die „Bildungscharakteristik" $= B$

$$= B = -\frac{\partial H_2}{\partial \tau}.$$

Von dieser Größe läßt sich aussagen, daß $B = V - Z$ sein muß. In bezug auf die von uns herangezogenen Beobachtungen (Abb. 1, mittlere Figurenreihe) kann mit Sicherheit nur festgestellt werden, daß bei dem Zermahlen so gut wie keine Körner gebildet werden, welche größer als etwa 280 μ sind.

Spaltungen mittels Diazoniumverbindungen.

XIII. Mitteilung: Über Phenolderivate.

Von

E. Ziegler und **G. Snatzke.**

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 14. Jan. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 29. Jan. 1953.)

Es wird das Verhalten weiterer phenolischer Stoffe gegenüber Kupplungskomponenten untersucht und damit „die Theorie der fördernden Wirkung der β-ständigen Heteroatome" ausgebaut.

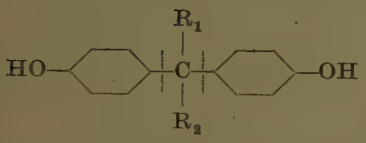
Es sind verschiedene Phenolderivate[1] bekannt, die einer Spaltung durch Diazoniumverbindungen unter Eliminierung von Atomgruppen unterliegen. Als für den Ablauf dieser Reaktion notwendig erwies sich das Vorhandensein einer Seitenkette mit einem β-ständigen Heteroatom, das die durch Kerneffekte bedingte Lockerung der C—C-Bindung (bzw. C—Hg, C—S, C—N) unterstützt. An Stelle der Heteroatome können aber auch die phenolischen Hydroxyle über den elektronenleitenden Kern zur Wirkung kommen. Dadurch wird die an und für sich feste C—C-Bindung im Augenblick der Reaktion so weitgehend polarisiert, daß die Voraussetzungen für einen erfolgreichen Angriff des Diazokations gegeben sind.

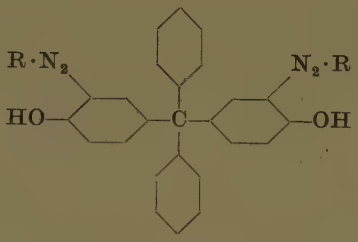
Die Phenole löst man, soweit nicht anders angegeben, in der zum Lösen notwendigen 5%igen wäßrigen Natronlauge und kuppelt bei 0°. Zur Aufrechterhaltung der Alkalität während der Reaktion wird gleichzeitig soviel Natronlauge zugegeben, als der überschüssigen freien Säure der Diazolösung entspricht.

4-Oxy-benzhydrol und 4,4′-Dioxy-diphenyldimethylmethan werden durch Benzoldiazoniumchlorid (Bz) leicht in 4-Oxy-azobenzol und in Benzaldehyd bzw. Aceton zerlegt. Das gleiche Verhalten zeigen diese Stoffe, wie schon früher[1] nachgewiesen werden konnte, gegenüber p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid (pN).

[1] *E. Ziegler*, Österr. Chem.-Ztg. **53**, 31 (1952). Zusammenfassender Bericht.

Leukobenzaurin (I) und Leukaurin (II) verhalten sich erwartungsgemäß Bz gegenüber analog den Dioxy-diphenylmethanen[1]. Ersteres zerfällt dabei in Oxy-azobenzol und Benzaldehyd, letzteres gibt als zweites Spaltstück p-Oxybenzaldehyd.





I $R_1 = H$, $R_2 = -C_6H_5$
II $R_1 = H$, $R_2 = -C_6H_4 \cdot OH$ (p)
III $R_1 = -CH_3$, $R_2 = -C_6H_5$
IV $R_1 = R_2 = -C_6H_5$

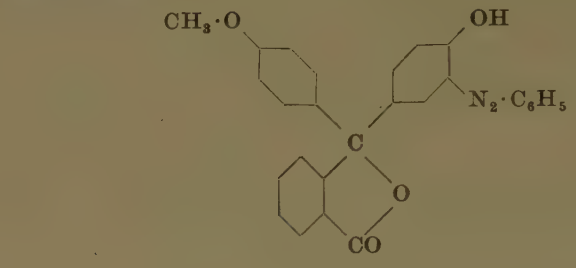
V $R = -C_6H_5$
VI $R = -C_6H_4 \cdot NO_2$ (p)

Wird noch das letzte H-Atom an der Brücke durch eine CH_3-Gruppe ersetzt, so nimmt das Kupplungsvermögen dieses Systems stark ab. pN reagiert zwar noch mit Diphenylacetophenon (III) unter Bildung von 2,4-Bis-(4′-nitrobenzolazo)-phenol und Acetophenon, aber die Ausbeute ist relativ gering. Bz spaltet dagegen nicht mehr. Am 4,4′-Dioxytetraphenylmethan ist schließlich keine Spaltbarkeit mehr festzustellen, dafür aber entstehen mit Bz wie auch pN in guter Ausbeute die Kernkupplungsprodukte V und VI. Das Ausbleiben einer Spaltreaktion kann hier auf eine sterische Hinderung zurückgeführt werden, da, wie eine Modellbetrachtung mit *Stuart-Kalotten* anschaulich macht, die 4 Phenylreste das Zentralatom und seine nächste Umgebung so vollkommen abschirmen, daß eine Annäherung des Diazokations unmöglich scheint.

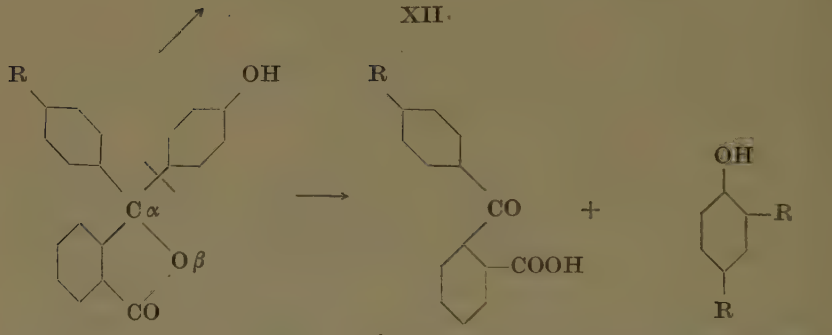
Daß dieser Effekt nicht für die in Gegenwart der vierfach molaren Menge Natronlauge mit Bz erfolgende Kernkupplungsreaktion des Phenolphthaleins[2] verantwortlich gemacht werden kann, geht aus der Spaltbarkeit dieses Phthaleins in einem pH-Bereich bis etwa 11,5 hervor. Auch im Beisein von viel Lauge erfolgt eine teilweise Sprengung des Moleküls. pN spaltet das Phenolphthalein sogar quantitativ unter allen Bedingungen im alkalischen Milieu. Dies trifft bezüglich des pN ebenso für den Phenolphthalein-monomethyläther (VII) und für das p-Oxydiphenylphthalid (VIII) zu. Als Spaltprodukte entstehen die p-Methoxybenzoylbenzoesäure (IX) bzw. Benzoylbenzoesäure (X) und 2,4-Bis-

[2] *E. Ziegler* und *H. Toppler*, Scient. Pharmaceut. **19**, 21 (1951).

(4′-nitrobenzolazo)-phenol (XI). Bz kuppelt dagegen VII im Kern (XII), während VIII mit dieser Komponente nur ein zersetzliches amorphes Produkt gibt.



XII.



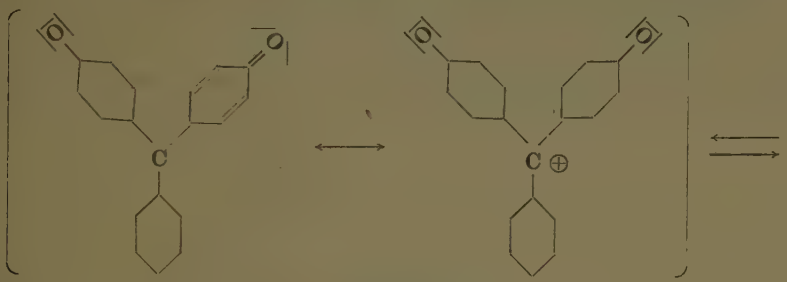
VII R = —O·CH₃ IX R = —O·CH₃ XI R = —N₂·
VIII R = —H X R = —H ·C₆H₄·NO₂ (p)

Da, wie schon in einer früheren Arbeit bewiesen werden konnte, 4-Oxy-4′-methoxy-diphenylmethan[3] nur eine Kernkupplung, aber niemals eine Sprengung des Moleküls durch Diazoniumsalze erfährt, muß die Neigung der Verbindungen VII und VIII zur Spaltung durch das zum Phenolring β-ständige Sauerstoffatom verursacht sein. Die Wirkung dieses esterartig gebundenen Sauerstoffes (Lacton) wird über das Brückenkohlenstoffatom hinweg allerdings so gering sein, daß wohl nur noch pN eine Spaltung zu erzwingen vermag, während Bz eindeutig (nur bei VII) mit dem Phenolkern reagiert. Allerdings wären noch die durch Öffnung des Lactonringes entstehenden Carbinole hinsichtlich der Spaltbarkeit in Betracht zu ziehen. Ihre Existenz ist aber nicht sehr wahrscheinlich, denn sie müßten, wie das Beispiel des 4-Oxy-benzhydrols zeigt, durch Bz leicht spaltbar sein.

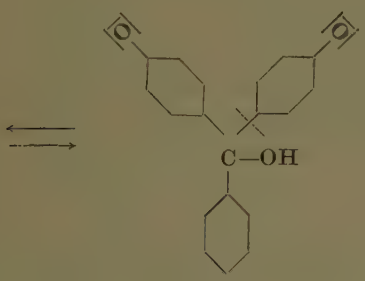
Im Zusammenhang mit der Chemie des Phenolphthaleins schien uns auch das Benzaurin (XIII) und das Aurin interessant. Das Aurin verhält sich, wie schon in einer früheren Arbeit[4] festgestellt worden ist,

[3] *E. Ziegler, G. Zigeuner* und *F. Zeisler*, Scient. Pharmaceut. **17**, 37 (1949).
[4] *E. Ziegler* und *G. Zigeuner*, Scient. Pharmaceut. **17**, 113 (1949).

Kupplungsreagenzien gegenüber völlig indifferent. Anders sind jedoch die Verhältnisse beim Benzaurin. Es wird nämlich durch pN glatt gespalten, während eine Sprengung des Moleküls mit Bz erst nach Verblassen der ursprünglich intensiv violett gefärbten, alkalischen Lösung erfolgt. Im letzteren Falle liegt demnach bestimmt das Carbinol XIV vor. Ob nun bei der Kupplung mit pN tatsächlich das Farbsalz XIII oder auf Grund der Einstellung eines Gleichgewichtes ebenfalls das Carbinol XIV erfaßt wird, läßt sich derzeit nicht eindeutig sagen.



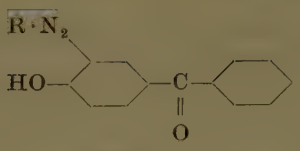
XIII



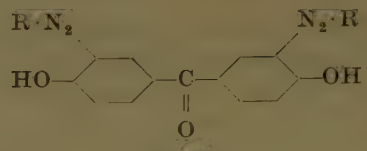
XIV

Die Stabilität eines phenolischen Systems gegenüber Diazoniumverbindungen wird durch die Anwesenheit einer Carbonylgruppe stark erhöht, wie aus früheren Untersuchungen am 4-Oxy- und 4,4'-Dioxybenzophenon[5] hervorgeht. Solche Verbindungen unterliegen nämlich nicht einer Spaltung durch Diazoniumsalze. Die damals ausgesprochene Meinung, daß sie auch einer Kernkupplung nicht zugänglich seien, hat sich allerdings als irrig erwiesen, denn in Gegenwart geringer Laugenmengen tritt mit pN, wenn auch nicht in besonderem Maße, Kernkupplung unter Bildung der Azofarbstoffe XV bzw. XVI ein. Bei Erhöhung der Laugenkonzentration unterbleibt aber tatsächlich auch diese Reaktion.

[5] *G. Zigeuner* und *E. Ziegler*, Mh. Chem. **80**, 359 (1949).



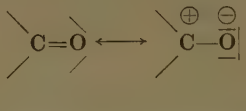
XV

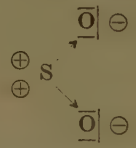


XVI

$R = -C_6H_4 \cdot NO_2(p)$

Das Nichteintreten einer Spaltung bei Oxy-benzophenon wurde, wie beim Aurin, mit der Positivierung des Brückenatoms, hervorgerufen durch die Aufrichtung der Carbonylgruppe, erklärt. Diese Auffassung fand durch Ultraviolett-Absorptionsmessungen[6], die keine Carbonylbande in 4,4′-Dioxybenzophenon erkennen ließ, ihre Bestätigung. Es ist nun wohl so, daß der Grad der Positivierung des Brückenkohlenstoff-





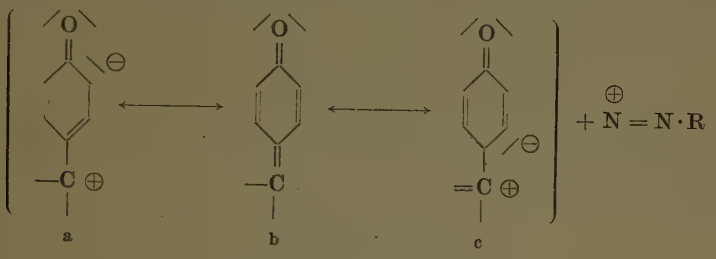
atoms von der Hydroxylionenkonzentration abhängt und ein Ansteigen derselben eine völlige Indifferenz der Oxybenzophenone gegenüber Kupplungsreagenzien bedingt. Das 4,4′-Dioxy-3,3′-dimethyl-diphenylsulfon[7] bleibt jedoch, wie wir nochmals überprüft haben, beim Behandeln mit Diazoniumsalzen unter allen Bedingungen unberührt. Das Schwefelatom ist in diesem Falle infolge seines semipolaren Bindungszustandes so positiviert, daß auch die Möglichkeit einer Kernkupplung völlig unterdrückt scheint.

In welche Richtung die Reaktion gelenkt wird, hängt somit vom Grad der Positivierung des Brückenatoms ab. Im Phenolphthalein (in Gegenwart der 4fach mol. Menge 5%iger NaOH) ist er relativ so gering, daß mit Bz noch eine Kernkupplungsreaktion eintreten kann. pN, das ein kräftiger wirkendes Reagens ist, überwindet diesen Widerstand unter Sprengung des Moleküls. Oxy-benzophenone zeigen ein extremeres Verhalten, denn selbst pN vermag eine Spaltung des Moleküls nicht zu erzwingen. Die mit pN in geringem Maße feststellbare Kernkupplungsfähigkeit geht mit steigendem pH, das wieder eine Erhöhung der Positivierung bedingt, gänzlich verloren. Aurin bzw. 4,4′-Dioxy-3,3′-dimethyldiphenylsulfon sind einer Kupplung überhaupt nicht zugänglich. Die Positivierung des Brückenatoms ist bereits so groß, daß es im Augenblick der Annäherung eines Diazokations auch nicht mehr zur Ausbildung einer o-chinoliden Struktur kommen kann, da das System in die Form XVII b ausweicht.

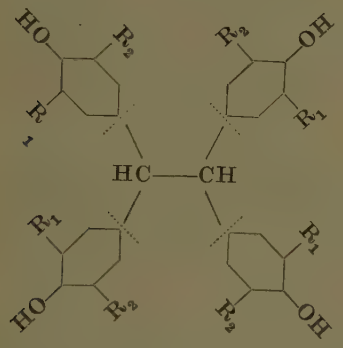
Aufschlußreich waren noch Versuche mit dem 1,1,2,2-Tetra-(4-oxyphenyl)-äthan (XVIII) bzw. seinem Oktamethylderivat[8] XIX. Man

[6] *E. Schauenstein* und *E. Ziegler*, Mh. Chem. **83**, 95 (1952).
[7] *E. Ziegler* und *G. Zigeuner*, Mh. Chem. **82**, 238 (1951).
[8] *E. Ziegler*, *W. Kaufmann* und *N. Kreisel*, Mh. Chem. **83**, 1274 (1952).

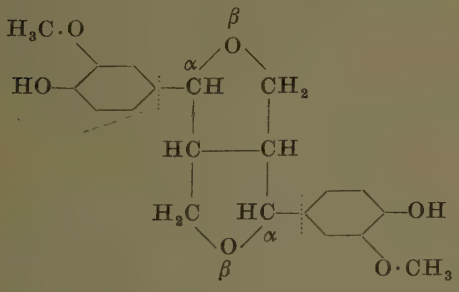
kann nämlich diese Verbindungen einerseits als Abkömmlinge des Methans, anderseits als die des Äthans betrachten.



XVII



XVIII $R_1 = R_2 = -H$
XIX $R_1 = R_2 = -CH_3$
XX $R_1 = H$, $R_2 = -N_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ (p)



XXI

XVIII weicht interessanterweise einer Spaltung aus und kuppelt mit pN im Kern (XX); es verhält sich also wie ein Äthanderivat. XIX aber wird durch pN in 2,6-Dimethyl-4-oxy-4′-nitroazobenzol und voraussichtlich Glyoxal zerlegt. Wenn Spaltung eintreten soll, muß

also die Zahl der Brückenatome eine ungerade sein. So wird es verständlich, daß z. B. 4,4'-Dioxy-diphenyl bzw. 4,4'-Dioxy-stilben einer Spaltung durch Kupplungskomponenten nicht zugänglich sind.

Abschließend sei noch erwähnt, daß die Absprengung der Guajacolkerne aus dem Pinoresinol (XXI) durch pN (derzeit in Ausarbeitung) einerseits die von *E. Ziegler*[1] aufgestellte „Theorie der fördernden Wirkung der β-ständigen Heteroatome" stützt und anderseits die für diese Verbindung von *H. Erdtmann*[9] vorgeschlagene Konstitutionsformel der Wirklichkeit entspricht.

Experimenteller Teil.

1. 4-Oxy-benzhydrol mit Bz.

0,01 Mol 4-Oxy-benzhydrol werden in 0,08 Mol Natronlauge (5%ig) gelöst und mit 0,011 Mol Bz gekuppelt. Beim Ansäuern mit 2 n HCl fallen Kristalle an, die nach Anreiben mit Chloroform aus Benzol kristallisieren und einen Schmp. von 153° zeigen. Sie sind mit *4-Oxyazobenzol* identisch.

Aus dem Kupplungsfiltrat kann der Benzaldehyd als *Benzaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon* vom Schmp. 235° gefällt werden.

2. 4,4'-Dioxy-diphenyl-dimethylmethan mit Bz.

Die unter analogen Bedingungen verlaufende Reaktion des Diphenolacetons mit Bz gibt in 100%iger Ausbeute *4-Oxy-azobenzol* vom Schmp. 153 bis 154° und *Aceton*, das im Filtrat mittels der *Liebens*chen Jodoformreaktion nachgewiesen wird.

3. Leukobenzaurin (I) mit Bz.

0,0025 Mol I werden in 0,02 Mol NaOH gelöst und mit 0,0055 Mol Bz umgesetzt. Das aus der dunkelrot gefärbten Lösung anfallende Rohprodukt kristallisiert nach Anreiben mit Chloroform aus 40%iger Essigsäure oder Benzol. Dieses so gewonnene *Oxy-azobenzol* schmilzt bei 154°. Ausbeute quantitativ. Im Filtrat findet sich *Benzaldehyd* vor.

4. Leukaurin (II) mit Bz.

0,005 Mol II, 0,05 Mol NaOH und 0,015 Mol Bz geben ein größtenteils kristallines Rohprodukt. Dieses wird in heißem Chloroform gelöst und das nach längerem Stehen sich abscheidende Kristallisat aus Eisessig-H_2O weiter gereinigt. Das auf diesem Weg erhaltene *4-Oxy-azobenzol* schmilzt bei 153°.

Aus der $CHCl_3$-Mutterlauge erhält man den *4-Oxy-benzaldehyd*, der nach seiner Reinigung einen Schmp. von 115° zeigt.

5. Diphenyl-acetophenon (III) mit pN.

0,01 Mol III und 0,021 Mol pN in 0,08 Mol NaOH liefern ein Produkt, das nach dem Kristallisieren aus Nitrobenzol wenig *2,4-Bis-(p-nitrobenzolazo)-phenol* (XI) gibt. Schmp. und Mischschmp. liegen bei 275 bis 276°.

6. 4,4'-Dioxy-tetraphenylmethan (IV).

a) Mit *Bz:* 0,01 Mol IV werden in 0,1 Mol NaOH gelöst und mit 0,022 Mol Bz versetzt. Nach dem Ansäuern und Trocknen wird das 5,6 g schwere, orangerote Pulver mit 20 ccm Essigester angerieben, wobei es unter Kristallbildung erstarrt. Nach der Extraktion dieses Rohproduktes mit Essigester

[9] Chem. Zbl. **1937 I**, 896.

aus dem Soxhlet erhält man 3,5 g (= 64%) an reinem Kupplungsprodukt, das aus viel Eisessig in orangeroten Nadeln anfällt. Es ist in Alkohol sehr schwer, in Benzol und Chlorbenzol etwas leichter löslich, in wäßr. NaOH dagegen kaum. Alkohol. Lauge löst mit dunkelroter, konz. H_2SO_4 mit orangeroter Farbe. Der Schmp. des *3,3'-Bis-(benzolazo)-4,4'-dioxy-tetraphenyl-methans* (V) liegt bei 224 bis 226°.

$C_{36}H_{28}O_2N_4$. Ber. N 9,99. Gef. N 9,99.

b) Mit *pN:* Die wie unter 6 a mit 0,021 Mol pN ausgeführte Kupplung ergibt 6,0 g rohes Dikupplungsprodukt VI. Beim kurzen Erhitzen in 100 ccm Alkohol wird es kristallin. Aus Nitrobenzol erhält man orangerote, sechseckige, dünne Plättchen vom Schmp. 304 bis 305°. Ausbeute 5,12 g = 80%. *3,3'-Bis-(p-nitrobenzolazo)-4,4'-dioxytetraphenylmethan* (VI) ist in den üblichen Lösungsmitteln schwer löslich, wäßr. NaOH nimmt fast nichts auf. Alkohol. Lauge löst tiefviolett, konz. H_2SO_4 orangerot.

$C_{36}H_{26}O_6N_6$. Ber. N 12,92. Gef. N 12,68.

7. Phenolphthaleinmonomethyläther (VII).

a) Mit *Bz:* 0,0025 Mol Äther VII werden in 0,02 Mol NaOH mit 0,005 Mol Bz umgesetzt. Die Pyridinlösung des Rohproduktes hinterläßt nach dem Eindunsten eine rote Kristallmasse, die aus Alkohol gereinigt, bei 178° schmilzt. Das *Phenolphthaleinmonomethyläther-Monoazokupplungsprodukt* XII fällt in dunkelroten, sechseckigen Plättchen an. Ausbeute 0,52 g.

$C_{27}H_{20}O_4N_2$. Ber. N 6,42. Gef. N 6,41.

b) Mit *pN:* 0,0025 Mol VII werden in 0,02 Mol NaOH gelöst und mit 0,005 Mol pN gekuppelt. Das wie üblich abgeschiedene Rohprodukt wird noch feucht mit 10%iger Na_2CO_3-Lösung geschüttelt, filtriert, getrocknet und aus Nitrobenzol, zuletzt aus Chlorbenzol umkristallisiert. Das so gewonnene *2,4-Bis-(p-nitrobenzolazo)-phenol* (XI) schmilzt bei 282°.

$C_{18}H_{12}O_5N_6$. Ber. N 21,40. Gef. N 21,73.

Der Sodaauszug wird mit Tierkohle behandelt, filtriert und angesäuert. Die hierbei anfallende *4-Methoxy-benzoylbenzoesäure-(2)* (IX) zeigt nach mehrmaligem Kristallisieren aus Wasser einen Schmp. von 144,6°. Ausbeute 25%.

$C_{15}H_{12}O_4$. Ber. C 70,30, H 4,72. Gef. C 70,67, H 4,90.

8. Oxy-diphenylphthalid (VIII) mit pN.

0,005 Mol VIII werden in 0,015 Mol NaOH wie üblich mit 0,01 Mol pN gekuppelt. Aus Nitro- bzw. Chlorbenzol erhält man relativ wenig *2,4-Bis-(p-nitrobenzolazo)-phenol* (XI).

Aus dem sauren Kupplungsfiltrat wird die *Benzoyl-benzoesäure* (X) durch Ausäthern, Behandeln mit NaOH und schließlich durch Ansäuern gewonnen. Die nach einigen Tagen anfallenden farblosen Kristalle werden aus Xylol kristallisiert und sie zeigen dann den erwarteten Schmp. von 127 bis 128°.

9. Benzaurin (XIII).

a) Mit *Bz:* Eine durch langes Stehen oder durch Erwärmen stark ausgeblaßte Lösung von 0,005 Mol Benzaurin in 0,04 Mol NaOH gibt mit 0,02 Mol

Bz 2,6 g eines Rohproduktes, das durch Eindunsten seiner Pyridinlösung kristallin erhalten wird. Das aus Trichloräthylen bzw. Eisessig weiter gereinigte Spaltprodukt erweist sich mit *2,4,6-Tris-(benzolazo)-phenol* — Schmp. 221,5° — identisch.

$C_{24}H_{18}ON_6$. Ber. N 20,68, Gef. N 20,53.

b) Mit *pN:* 0,005 Mol (= 1,1 g) Benzaurin werden in 0,04 Mol NaOH mit 0,021 pN gekuppelt. Die aus der tiefviolett gefärbten Lösung beim Ansäuern erhaltenen Kristalle (1,97 g) lassen sich aus Nitro- bzw. Chlorbenzol reinigen und erweisen sich als solche des *2,4'-Bis-(p-nitrobenzolazo)-phenols* (XI). Schmp. 279°.

10. 4-Oxy-benzophenon mit pN.

0,01 Mol (2 g) des Phenons werden in 0,04 Mol NaOH gelöst und mit 0,021 Mol pN versetzt. Die tiefviolette Lösung gibt beim Ansäuern ein teilweise kristallines Produkt, das durch Anreiben mit Alkohol gereinigt wird. Aus Chlorbenzol oder Eisessig bräunliche Nadeln vom Schmp. 194°. Die Ausbeute an *Monokupplungsprodukt* XV beträgt 0,75 g = 46%.

$C_{19}H_{13}O_4N_3$. Ber. N 12,10. Gef. N 12,11.

11. 4,4'-Dioxy-benzophenon mit pN.

Ein im gleichen Molverhältnis durchgeführter Kupplungsversuch gibt in diesem Falle das *Dikupplungsprodukt* XVI. Aus Nitrobenzol oder Pyridin fällt die Verbindung in prachtvoll rubinroten Kristallplättchen an. Schmp. 307°; Ausbeute 1,08 g = 42%.

$C_{25}H_{16}O_7N_6$. Ber. N 16,40. Gef. N 16,33.

12. 1,1,2,2-Tetra-(p-oxyphenyl)-äthan (XVIII) mit pN.

Bei der Kupplung des Äthans XVIII mit pN wird eine tiefviolette Lösung erhalten, aus der sich Kristalle abscheiden. Aus wenig Nitrobenzol fällt die *Verbindung* XX in braunroten Stäbchen an, die sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen zersetzen.

$C_{50}H_{34}O_{12}N_{12}$. Ber. N 16,88. Gef. N 16,40.

13. 1,1,2,2-Tetra-(4'-Oxy-3',5'-dimethyl-phenyl)-äthan (XIX) mit pN.

0,0025 Mol XIX werden in 48 ccm NaOH (0,06 Mol) und 24 ccm H_2O gelöst und mit 0,011 Mol pN gekuppelt. Das orangebraune Rohprodukt (2,08 g = 77%) kristallisiert nach Anreiben mit Methylenchlorid. Aus Eisessig rubinrote Nadeln mit bläulichem Schimmer. Eine Reinigung gelingt auch durch Kristallisation aus Benzol oder durch Sublimation im Vak. Schmp. 185°. Der Mischschmp. mit dem aus 2,6-Xylenol durch Kupplung mit pN erhaltenen *4-Oxy-3,5-dimethyl-4'-nitroazobenzol* liegt ebenfalls bei 185°.

$C_{14}H_{13}O_3N_3$. Ber. N 15,49. Gef. N 15,47.

Frau Dr. *M. Sobotka* und Herrn *R. Kretz* danken wir für die Ausführung der Mikroelementaranalysen.

Spektrographische Untersuchungen an Phenol-Schwefelverbindungen.

Von

E. Ziegler und **E. Schauenstein**

(unter experimenteller Mitarbeit von **H. Zima**).

Aus dem Institut für organische Chemie und dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 29. Jan. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 12. Febr. 1953.)

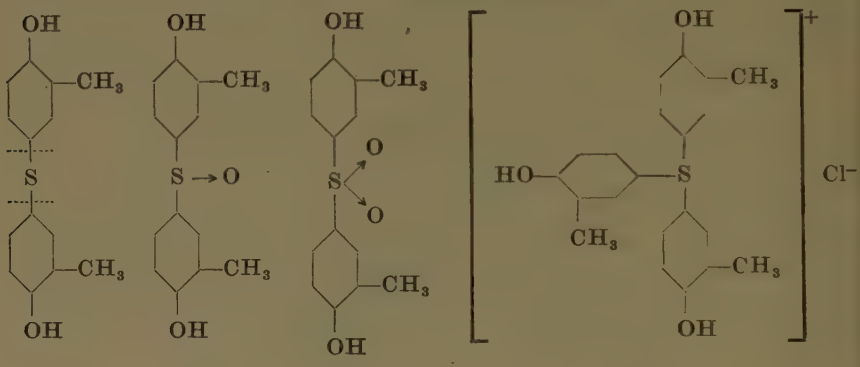
Während 4,4′-Dioxy-3,3′-dimethyl-diphenylsulfid einer Spaltung durch Diazoniumsalze unterliegt, ist das bei dem entsprechenden Sulfon, dem Sulfoxyd und dem Tri-(oxytoluyl)-sulfoniumchlorid nicht der Fall. Diese Erscheinungen werden mit einer Positivierung des Brückenschwefelatoms in den drei letztgenannten Substanzen erklärt. Das spektrale Verhalten dieser drei Stoffe steht mit dieser Interpretierung im Einklang, indem es bei den Phenolatformen den chinoliden Zustand stärker ausgeprägt erkennen läßt, als bei der Phenolatform des Sulfids.

Nach *E. Ziegler*[1] gelingt eine Eliminierung von Substituenten in Phenol- und Anilinderivaten durch Diazoniumverbindungen nur dann, wenn die durch Kerneffekte bedingte Lockerung der C—C-Bindung (bzw. C—Hg, C—S, C—N) durch solche der β-ständigen Heteroatome einer Seitenkette unterstützt wird. An Stelle der Heteroatome können auch die phenolischen Hydroxyle über den elektronenleitenden aromatischen Kern zur Wirkung kommen, wie dies z. B. am 4,4′-Dioxy-diphenylmethan beweisbar ist. Anders verhält sich gegenüber Kupplungskomponenten das 4,4′-Dioxybenzophenon. Es wird nämlich unter keinen Umständen gespalten und eine Kernkupplung[2] ist nur, wie neuere Untersuchungen ergaben, in Gegenwart der zum Lösen unbedingt not-

[1] Österr. Chem.-Ztg. **53**, 31 (1952).

[2] *G. Snatzke*, Diss. Univ. Graz (1952).

wendigen Natronlaugemenge möglich. Aus den Messungen der ultravioletten Absorptionsspektren[3] ist zu ersehen, daß die π-Elektronen der Carbonylgruppe mit jenen des aromatischen Kernes ein gemeinsames Resonanzsystem bilden. Ähnliche Erscheinungen können auch an den Schwefelverbindungen I bis IV[4] beobachtet werden.



I II III IV

Während das 4,4′-Dioxy-3,3′-dimethyl-diphenylsulfid (I) leicht durch die Wirkung des Benzoldiazoniumchlorids im angedeuteten Sinne zerfällt, verhalten sich das Sulfoxyd II, das Sulfon III und das Tris-(oxytoluyl)-sulfoniumchlorid (IV) diesem Reagens gegenüber indifferent. Diese Tatsache konnte seinerzeit mit der Positivierung des Brückenschwefelatoms bei II, III und IV erklärt werden. Im Falle des Sulfids I hingegen scheint für das Eintreten einer Spaltungsreaktion die Möglichkeit einer ungestörten Wechselwirkung der Effekte beider Kerne über das Brückenatom hinweg gegeben zu sein. Um die auf präparativem Wege gewonnenen Aussagen zu erhärten, wurden die UV-Absorptionsspektren der Verbindungen I bis IV untersucht.

Die aromatischen Schwefelkörper I, II und III zeigen, in Alkohol gelöst, sämtlich ein Hauptmaximum in der Gegend von 3800 bis 4000 ν'. Eine eindeutige Zuordnung ist hier nicht ohne weiteres möglich, doch legt die Tatsache, daß alle drei Maxima im alkalischen Medium an Intensität zunehmen und nach rot wandern, die begründete Annahme nahe, daß es sich um Anregungen der aromatischen Kerne handelt. Diese Deutung wird ferner überzeugend gestützt durch das Spektrum von Diphenylsulfid[5] bzw. des Dibenzyläthers[6].

---

[3] *E. Schauenstein* und *E. Ziegler*, Mh. Chem. **83**, 95 (1952).
[4] *E. Ziegler* und *G. Zigeuner*, Mh. Chem. **82**, 238 (1951).
[5] *H. Ley* und *B. Arends*, Z. wiss. Phot., Abt. B **38**, 13, 96 (1939).
[6] *E. Mayer-Pietsch, H. Duftschmied-Hinrichs* und *E. Kasparek*, Z. Elektrochem., Abt. B **49**, 368 (1943).

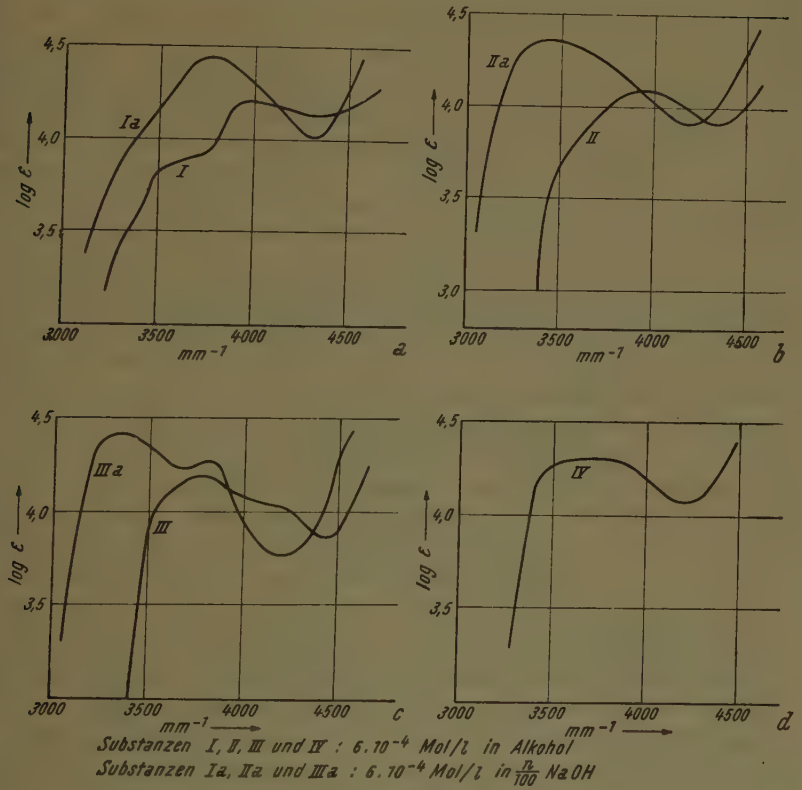


Abb. 1.

Ein Vergleich der Extinktionshöhen der Substanz I, II und III ergibt im wesentlichen die gleiche Extinktion. Anders dagegen verhält sich die Wellenzahl des Maximums, die sich mit jeder Oxydationsstufe stetig, wie Tabelle 1 in Spalte 3 zeigt, bathochrom verschiebt. Daraus läßt sich eine mit steigendem Oxydationszustand zunehmende Anregbarkeit der dem Maximum zugrunde liegenden π-Elektronenübergänge ableiten. Das Gleiche gilt auch für die Spektren der Phenolatformen von I, II und III, deren Extinktionskoeffizienten ebenfalls um wenig mehr, als die Fehlergrenze ausmacht, voneinander

Tabelle 1.

Subst.	$\log \varepsilon_{max}$	ν'_{max}	$\Delta \nu'_{max}$
I	4,21	3975	195
Ia	4,44	3780	
II	4,10	3950	510
IIa	4,37	3440	
III	4,20	3800	450
IIIa	4,43	3350	

differieren, während die Maxima wieder nach längeren Wellen rücken. Man entnimmt der Spalte 4 von Tabelle 1, daß sich der bathochrome Effekt der steigenden Oxydationsstufe bei den Phenolatformen wesentlich stärker ausprägt, das heißt, daß die Resonanzsysteme der Phenolatformen von Sulfoxyd und Sulfon erheblich leichter anregbar sind als bei den Phenolformen. Den kleinsten Frequenzunterschied zwischen Phenol- und Phenolatform zeigt demnach das Sulfid, während die beiden Oxydationsstufen untereinander etwa gleiche, im Vergleich zu I aber wesentlich stärkere Verschiebungseffekte ergeben (Tabelle 1).

Bedenkt man nun, daß einerseits die chinoide Form durchwegs langwelliger und intensiver absorbiert als die benzoide Form[7], so kommt man zu der Auffassung, daß in den Phenolatformen des Sulfoxyds und Sulfons die chinolide Form wesentlich stärker zum Ausdruck kommt als beim Sulfid. Dieses Verhalten entspricht auch insofern den Erwartungen, als die polare Wirkung der SO- bzw. SO_2-Gruppe in den Phenolatformen den chinoliden Zustand sicherlich begünstigen wird. Bemerkenswert ist ferner die Tatsache, daß im Phenolatspektrum des Sulfons das dem Phenolzustand entsprechende Maximum bei 3820 ν' noch deutlich in Erscheinung tritt. Dies läßt darauf schließen, daß nur der eine der beiden aromatischen Ringe jeweils chinolide Struktur annehmen kann. Ob dieser Effekt auch beim Sulfoxyd auftritt, läßt sich nicht mit Sicherheit entscheiden, doch macht es die auffallende Unsymmetrie der Kurve *II a* immerhin recht wahrscheinlich.

Zusammenfassend ergibt sich also, daß beim Vergleich der Absorptionsspektren der Phenolatformen des Sulfids, Sulfoxyds und Sulfons im Falle der beiden oxydierten Stufen auf Grund einer erheblich stärkeren Ausprägung des chinoliden Zustandes auf eine polare Wirkung der SO-Gruppe geschlossen werden darf, was mit den chemischen Eigenschaften der drei Substanzen sehr gut im Einklang steht. Das Spektrum von IV deckt sich in der Wellenzahl genau mit dem von III. Dieses Verhalten entspricht durchaus den Erwartungen, da ja die Positivierung des Brückenschwefelatoms vom Sulfoxyd über das Sulfon zum Sulfoniumchlorid zunimmt. Im letzten Falle ist der Schwefel 3-bindig mit einer echten positiven Ladung, an die das Chlor als Ion gebunden ist.

Die hier mitgeteilten Ergebnisse stehen mit den seinerzeit bei 4,4'-Dioxybenzophenon erhobenen Befunden[3] in guter Übereinstimmung.

Wir sind der Rockefeller Foundation für die Beschaffung einer Apparatur zur Messung der Absorptionsspektren zu Dank verpflichtet.

[7] *P. Grossmann*, Z. physik. Chem., Abt. A **109**, 304 (1924). — *A. Saint-Maxen* und *E. Dureuil*, C. r. Acad. Sci. Paris **197**, 1411 (1933). — *E. Schauenstein*, Mh. Chem. **79**, 487 (1948).

Über die Einwirkung von Bleitetraacetat auf Phenole IV[1].

Oxydation von mehrwertigen Phenolen.

Von

F. Wessely und **J. Kotlan.**

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 19. Jan. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 29. Jan. 1953.)

Es wurde die Oxydation von Derivaten mehrwertiger Phenole mit Bleitetraacetat untersucht. Es zeigen sich hinsichtlich der Geschwindigkeit der Oxydation und der Reaktionsprodukte auffallende Unterschiede.

In einer früheren Arbeit haben wir unsere Messungen über den Bleitetraacetat-(PbTA-)Verbrauch von mehrwertigen Phenolen mitgeteilt[2].

Wir haben jetzt versucht, die aus dem Brenzkatechin entstehenden Reaktionsprodukte zu isolieren. Es ist uns aber, auch bei Einhaltung verschiedener Bedingungen, bisher noch nicht gelungen, brauchbare Ergebnisse zu erhalten.

Daher untersuchten wir das Verhalten von partiell verätherten bzw. acetylierten mehrwertigen Phenolen gegenüber PbTA. In Abb. 1 und 2 sind die Zeitumsatzkurven für die Monomethyläther der drei zweiwertigen Phenole enthalten. Es folgt aus ihnen, daß das Guajacol (Abb. 1, Kurve *a*) viel langsamer reagiert als die beiden anderen Äther (Abb. 2, Kurve *b* und *c*), deren PbTA-Verbrauch hinsichtlich der Geschwindigkeit in der bei den anderen Phenolen beobachteten Größenordnung liegt. Auch der 1,3-Dimethyläther des Pyrogallols (Abb. 2, Kurve *a*) und das Brenzkatechinmonoacetat (Abb. 2, Kurve *e*) verbrauchen PbTA sehr rasch.

---

[1] III. Mitteilung: *F. Wessely, J. Kotlan* und *F. Sinwel,* Mh. Chem. **83**, 902 (1952).

[2] *F. Wessely, G. Lauterbach-Keil* und *F. Sinwel,* Mh. Chem. **81**, 811 (1950).

Bei den Versuchen, die Reaktionsprodukte zu isolieren, hatten wir nur beim Guajacol (I), dem Pyrogallol-1,3-dimethyläther (II) und dem Brenzkatechinmonoacetat (III) Erfolg. Die aus I und II entstehenden Stoffe sind keine Chinole, denn wir erhielten aus I das 2-Methoxy-benzochinon-(1,4) als Hauptprodukt (57% d. Th.) neben einem Stoff, der in einer Ausbeute von 7% d. Th. anfällt und dem nach der Analyse die Formel $C_{11}H_{12}O_5$ zukommt. Alkalische Verseifung dieser Substanz lieferte unter Abspaltung von zwei Acetylresten eine Verbindung $C_7H_8O_3$, die sich als Methoxyhydrochinon erwies. Die fragliche Verbindung ist also dessen Diacetat. Während die Bildung des erstgenannten Stoffes (2-Methoxy-benzochinon) nicht auffällig ist, können wir die Entstehung der zweiten Verbindung nicht erklären. Auf keinen Fall kann das Diacetat des Methoxyhydrochinons ein Zwischenprodukt bei der Chinonbildung sein, da es sich während 2 Stdn. gegen PbTA bei 70° als vollkommen stabil erwies.

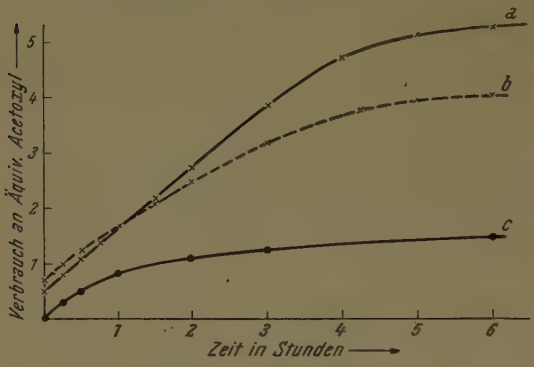


Abb. 1. PbTA-Verbrauch in Eisessig.
a Guajacol (———)
b Syringasäure (– – – –)
c 3-Methyl-4-oxy-benzaldehyd (———).

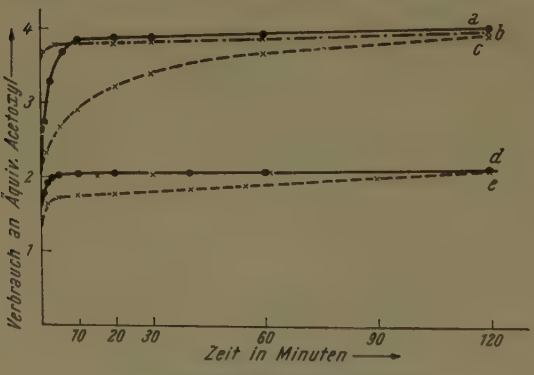
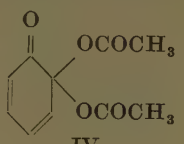


Abb. 2. PbTA-Verbrauch in Eisessig.
a Pyrogallol-1,3-dimethyläther (———)
b Hydrochinonmonomethyläther (— — —)
c Resorcinmonomethyläther (– – – –)
d { Kreosol (— × — × —)
{ Vanillin (—•—•—)
e 3-Brenzkatechinmonoacetat (— — —).

Aus II erhielten wir 2,6-Dimethoxy-benzochinon-(1,4) in 78%iger Ausbeute neben 10% Coerulignon. Das gleiche Chinon mit einer Ausbeute von 57% d. Th. ohne Coerulignon entsteht bei der PbTA-Oxydation von Syringasäure. Diese Reaktion geht, wie aus der Abb. 1, Kurve *b* ersichtlich ist, langsamer vor sich.

Aus III konnten wir in allerdings geringer Menge (10% d. Th.) das Diacetat des unsubstituierten 2-Oxy-o-chinols IV in reiner Form isolieren.

Da die Aufarbeitung nicht einfach ist, so wird wahrscheinlich die Menge an diesem Stoff in dem Reaktionsprodukt größer sein. Seine Konstitution folgt aus dem UV-Spektrum (Abb. 3, Kurve *I*), das dem des 4-Methyl-2-oxy-o-chinol-diacetat entspricht (Abb. 3, Kurve *I a*), der Analyse und dem Hydrierergebnis, bei der das Monoacetat des Brenzkatechins entsteht, das bei der sauren Verseifung Brenzkatechin ergibt. Dem Unterschied im PbTA-Verbrauch zwischen dem Mono-



IV

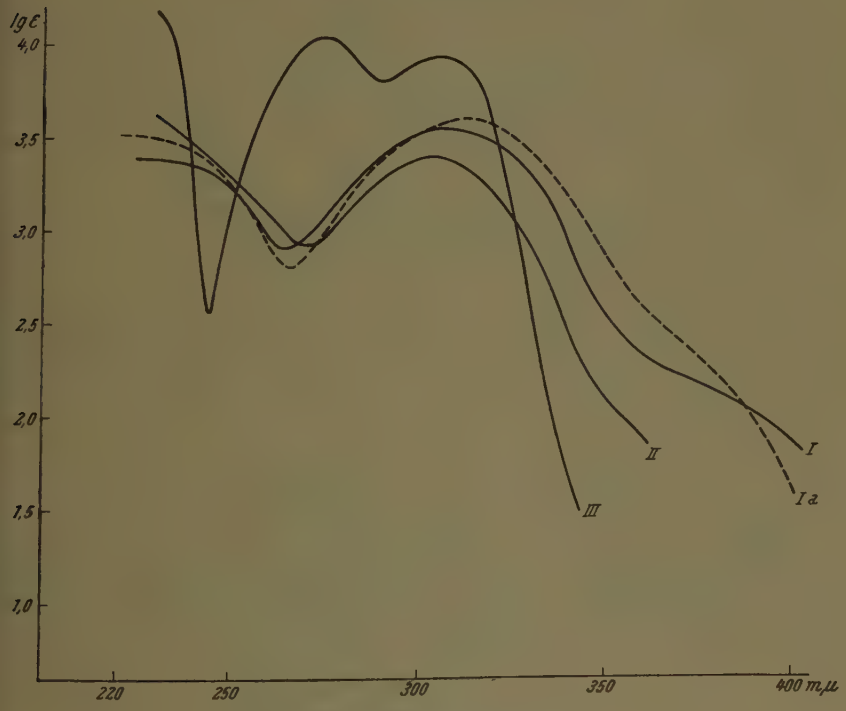
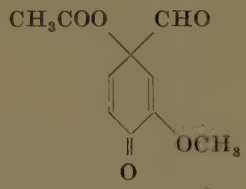


Abb. 3. UV-Absorptionsspektren.
I 2-Oxy-o-chinol-diacetat in Äthanol
I a 4-Methyl-2-oxy-o-chinol-diacetat in Äthanol
II Substanz mit Formel VII oder VIII in Dioxan
III Vanillin in Dioxan.

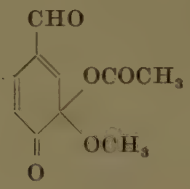
methyläther und dem Monoacetat des Brenzkatechins entspricht also auch ein solcher in den Reaktionsprodukten. Das Brenzkatechinmonoacetat verhält sich wie das o-Kresol, denn dieses gibt bei der PbTA-Oxydation vorwiegend das Acetat des 2-Methyl-o-chinols[3].

[3] *F. Wessely* und *F. Sinwel*, Mh. Chem. **81**, 1055 (1950).

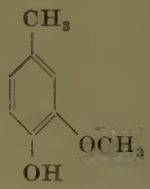
Wie vorsichtig man aber bei Vorhersagen über die Geschwindigkeit des PbTA-Verbrauches sein muß, zeigt ein Vergleich zwischen Vanillin (V) und dem 3-Methyl-4-oxy-benzaldehyd VI, wie Abb. 1 bzw. Abb. 2 zeigt. Das Vanillin reagiert so rasch wie Phenole, während VI sehr langsam PbTA verbraucht. Von den Reaktionsprodukten haben wir nur aus V ein eindeutig charakterisiertes in einer Ausbeute von 49% erhalten, dessen Konstitution allerdings noch etwas unsicher ist. Es ist die Wahl zwischen den Formeln VII und VIII zu treffen. Das Hydrierergebnis steht mit beiden Formulierungen im Einklang. Sie liefert in Eisessig[4] unter Aufnahme von 3 Molen Wasserstoff Kreosol IX. Das UV-Absorptionsspektrum des PbTA-Oxydationsproduktes vom Vanillin ist in Abb. 3 (Kurve *II*) im Vergleich zum Vanillin (Kurve *III*) wiedergegeben. Der Stoff zeigt ein breites Absorptionsband bei zirka 300 mμ, so wie es für o-Chinolacetate charakteristisch ist. Deshalb geben wir der Formel VIII den Vorzug.



VII



VIII



IX

Die Aldehydgruppe des Vanillins wird bei der PbTA-Oxydation nicht angegriffen, denn der Veratrumaldehyd verbraucht kein Reagens. Das Isovanillin reagiert auch mit PbTA, doch konnten wir hier keine reproduzierbaren Werte erhalten. Den gleichen PbTA-Verbrauch wie das Vanillin zeigt auch das Kreosol, bei dem wir aber keine brauchbaren Reaktionsprodukte isolieren konnten.

Experimenteller Teil.

Quantitative Messung des PbTA-Verbrauches. Es wurde so wie in der Arbeit von *F. Wessely, G. Lauterbach-Keil* und *F. Sinwel*[2] beschrieben, verfahren.

Oxydation von Guajacol mit PbTA.

15 g Guajacol lösten wir bei Zimmertemp. in 600 ml Eisessig und fügten unter Schütteln 119 g PbTA (86%ig) hinzu (das sind auf 1 Mol Guajacol

[4] Vanillin läßt sich in Eisessig mit Pd-Katalysator unter Aufnahme von 2 Mol H_2 zum Kreosol hydrieren. *K. W. Rosenmund* und *G. Jordan*, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 160 (1925).

3,8 Äquiv. Acetoxyl). Nach dem Verbrauch des PbTA (15 Stdn.) und dem Abdampfen des Lösungsmittels im Wasserstrahlvak. wurde der zähe Rückstand wiederholt mit Äther ausgekocht, und zwar so lange, bis sich die Ätherlösung nur mehr schwach gelb färbte. Nützlich ist es, die Bleisalze, sobald sie fest werden, gut zu pulvern. Die Ätherauszüge wurden vereinigt, filtriert und der Äther am Wasserbad abdestilliert. Aus dem Rückstand, der neben den Oxydationsprodukten noch Eisessig enthält, schieden sich gelbbraune Kristalle aus, die abgenutscht, mit etwas Äther gewaschen und bei 0,5 Torr und einer Luftbadtemp. von 100 bis 115° sublimiert wurden. Gelbe Kristalle vom Schmp. 145°[5], Substanz A (Methoxy-p-chinon).

$C_7H_6O_3$. Ber. OCH_3 22,47. Gef. OCH_3 22,39.

Als Rückstand der Sublimation verblieb ein Beschlag von stahlblauen Nädelchen, die selbst bei 200° noch nicht sublimierten. Diese Substanz wurde ihrer geringen Menge wegen nicht untersucht. Das oben erwähnte Filtrat von Methoxy-p-chinon destillierten wir nach dem Entfernen des Eisessigs bei 0,5 Torr im Kugelrohr:

1. Fraktion bis 115° (gelbe Kristalle, Stoff A), 2. Fraktion 115 bis 135°, gelbes Öl, das teilweise kristallisiert.

Diese 2. Fraktion wurde mit wenig Äther in der Wärme aufgenommen, wobei etwas A ungelöst blieb. Aus der Ätherlösung kristallisierten im Eisschrank 2 Substanzen aus: gelbbräunliche Kristalle (Schmp. 142 bis 144°, Stoff A) und eine farblose Substanz (B = Methoxyhydrochinondiacetat). Diese beiden Stoffe konnten wir durch Ausnützung der größeren Lösungsgeschwindigkeit des Methoxyhydrochinondiacetats und der größeren Kristallisationsgeschwindigkeit des Methoxychinons in einem Äther-Petroläthergemisch (1 : 2) trennen. Aus Äther-Petroläther umgelöst, schmolz B bei 94,5 bis 95°.

$C_{11}H_{12}O_5$. Ber. C 58,95, H 5,40, OCH_3 13,85, $COCH_3$ 38,41, Molgew. 224.

Gef. C 58,95, H 5,46, OCH_3 13,78, $COCH_3$ 38,07, Molgew. 211.

Ein einfacherer Weg, um B zu erhalten, ist folgender: 5 g der 2. Fraktion (Sdp. 115 bis 135°) wurden in 25 ml Äthanol mit Pd-Mohr als Katalysator hydriert. Substanz A wurde dadurch in das leicht alkohollösliche Methoxyhydrochinon übergeführt, während B in Alkohol nur mäßig löslich ist und mit dem Katalysator abfiltriert werden konnte. Die alkohol. Mutterlauge wurde nach dem Entfernen des Lösungsmittels mit Pyridin und Essigsäureanhydrid acetyliert. Das rohe Acetylierungsprodukt zeigte einen Schmp. von 89 bis 92°.

Somit haben sich keine Anhaltspunkte für das Vorliegen des Acetats des 2-Methoxy-o-chinols in dem PbTA-Oxydationsprodukt von Guajacol ergeben. Denn dieses müßte in der Fraktion 2 enthalten sein und bei der Hydrierung und nachfolgender Acetylierung in das ölige Guajacolacetat übergehen, das den Schmp. des Methoxyhydrochinondiacetats stark herabsetzen müßte. Es wurden erhalten an A 9,45 g, das sind 56,7% d. Th. und an B 1,72 g, das sind 6,4% d. Th..

Zur *alkalischen Verseifung von B* wurden 25 ml 10%ige Natronlauge in N_2-Atmosphäre ausgekocht; zu dieser gaben wir 1 g B und erwärmten 2 Stdn. auf 50°. Nach dem Ansäuern mit HCl extrahierten wir mit Äther und destillierten dessen Rückstand bei 0,4 Torr und 120 bis 125° und er-

[5] Sämtliche Schmp. wurden im Apparat nach *Kofler* bestimmt.

hielten 0,56 g einer farblosen Substanz, die, aus Benzol umgelöst, bei 88° schmolz.

Bei der *katalytischen Hydrierung* in Alkohol nahm *A* rasch 1 Mol H_2 auf. Nach der üblichen Aufarbeitung lösten wir das Hydrierungsprodukt aus Benzol um. Schmp. 87 bis 88°. In Mischung mit dem Verseifungsprodukt des Stoffes B (Methoxy-hydrochinon) zeigte sich keine Depression des Schmelzpunktes.

Die *hydrierte Substanz A* wurde bei Raumtemp. mit Essigsäureanhydrid und Pyridin *acetyliert* und nach normaler Aufarbeitung aus Äther-Petroläther umkristallisiert. Schmp. 94°. Der Mischschmp. mit B lag gleichfalls bei 94°.

Oxydation des Pyrogallol-1,3-dimethyläthers.

5 g Pyrogallol-1,3-dimethyläther lösten wir in 300 ml Eisessig und fügten 33,5 g eisessigfeuchtes PbTA (82%ig), das sind auf 1 Mol 3,8 Äquiv. Acetoxyl, hinzu, schüttelten öfter um und ließen über Nacht stehen. Die ausgeschiedenen gelbbraunen Kristalle wurden abgesaugt und mit etwas Eisessig gewaschen (Fraktion 1; 4,1 g). Die Lösung engten wir im Vak. auf etwa 70 bis 80 ml ein und filtrierten wieder (Frakt. 2; 0,8 g). Beide Fraktionen wurden bei 1 Torr und 175 bis 180° sublimiert und ergaben 4,25 g, das sind 78% d. Th. an 2,6-Dimethoxy-benzochinon-(1,4) vom Schmp. 255 bis 256°.

$C_8H_8O_4$. Ber. OCH_3 36,91. Gef. OCH_3 36,81.

Die 1. Fraktion hinterließ bei der Sublimation einen Rückstand (0,51 g) von mikroskopisch kleinen stahlblauen Nadeln (Coerulignon).

$C_{16}H_{16}O_6$. Ber. OCH_3 40,79. Gef. OCH_3 40,32.

Die 2. Fraktion ergab fast keinen Sublimationsrückstand.

Oxydation der 4-Oxy-3,5-dimethoxy-benzoesäure (Syringasäure).

2,5 g Syringasäure, in 100 ml Eisessig gelöst, wurden mit 14 g PbTA (80%ig), das sind auf 1 Mol 4 Äquiv. Acetoxyl, versetzt. Nach dem Verbrauch des PbTA (zirka 10 Stdn.) engten wir im Vak. auf 30 bis 40 ml ein und saugten das 2,6-Dimethoxy-chinon ab. Schmp. dieses Produktes 249 bis 252°, nach der Sublimation im Vak. 255 bis 256°. Die Mischung mit dem aus dem Pyrogallol-1,3-dimethyläther gewonnenen Chinon zeigte keine Depression des Schmelzpunktes. Ausbeute 1,2 g, das sind 56,6% d. Th.

Oxydation von Brenzkatechinmonoacetat.

Zu einer Lösung von 5 g Brenzkatechinmonoacetat[6] in 500 ml Eisessig gaben wir 16 g eisessigfeuchtes PbTA (87%ig), das sind auf 1 Mol des Phenols 1,9 Äquiv. Acetoxyl, und schüttelten in einem mit Schliffstopfen verschlossenen Rundkolben bei Zimmertemp. gut durch, bis alles PbTA in Lösung gegangen war. Sobald sich in der dunkel gefärbten Lösung kein PbTA mehr nachweisen ließ, destillierten wir die Hauptmenge des Eisessigs bei 12 Torr ab und trugen den Rückstand in Wasser ein und schüttelten sofort erschöpfend mit Äther aus. Die vereinigten Ätherauszüge wurden mit $NaHCO_3$-Lösung entsäuert, mit Kochsalz getrocknet, filtriert und am Wasserbad eingedampft. Da sich das anfallende Reaktionsprodukt auch im guten Vak. nicht unzersetzt destillieren ließ, lösten wir es in 30 ml Benzol und chromatographierten

[6] Dargestellt nach *A. Green*, J. Chem. Soc. London **1927**, 500.

über Al_2O_3 nach *Brockmann*. (Das Präparat war vorher mit 1 n HCl behandelt, mit Wasser gewaschen und getrocknet worden, da sich herausgestellt hatte, daß alkalibeladenes Al_2O_3 schlecht wirksam war.) Wir verwendeten eine 17 cm lange Säule mit 3 cm Durchmesser. Beim Eluieren mit Benzol blieben die höhermolekularen, dunkel gefärbten Stoffe an der Säule haften und aus dem Eluat (400 ml) konnten wir nach dem Umlösen aus Äther 0,63 g (das sind 9,1% d. Th.) einer schwach gelblich gefärbten Substanz (Diacetat des 2-Oxy-o-chinols) vom Schmp. 125 bis 134° (u. teilweiser Zers.) erhalten.

$C_{10}H_{10}O_5$. Ber. C 57,14, H 4,80, CH_3CO 40,86.

Gef. C 57,03, H 5,01, CH_3CO 41,24.

Bei der Hydrierung des 2-Oxy-o-chinoldiacetats in alkohol. Lösung mit Pd-Kohle als Katalysator wurden pro Mol Chinolacetat 1 Mol H_2 aufgenommen (0,17 g Substanz, 0,1 g Pd-Kohle 10%ig, 10 ml Äthanol). Die vom Katalysator abfiltrierte Lösung wurde unter vermindertem Druck auf 5 ml eingeengt, mit 5 ml 10%iger Schwefelsäure versetzt und das Gemisch 3 Stdn. am Wasserbad erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielten wir Brenzkatechin.

Oxydation von Vanillin.

Zu einer Lösung von 5 g Vanillin in 350 ml Eisessig wurden 16,5 g PbTA (88,5%ig), das sind auf 1 Mol Vanillin 2 Äquiv. Acetoxyl, unter Schütteln zugegeben. Nach dem Verbrauch des PbTA (2 Stdn.) destillierten wir das Lösungsmittel bei 12 Torr bis auf 30 ml ab und gaben zum Rückstand 100 ml Seesand und schüttelten 3mal mit je 250 ml trockenem Äther in einer Schüttelmaschine, und zwar so lange, bis keine Klumpen mehr vorhanden waren. Von den vereinigten, filtrierten Auszügen wurde die Hauptmenge des Äthers am Wasserbad abdestilliert, der Rest (100 ml) im Vak. entfernt. Dem Rückstand wurde der Eisessig im evakuierten Exsikkator über Ätzkali entzogen. Beim Digerieren des so erhaltenen Rückstandes mit trockenem Äther ging das zum Großteil durchkristallisierte Produkt bis auf eine geringe Menge eines amorphen Stoffes in Lösung. Nun fällten wir aus dieser mit Petroläther gelbe, amorphe und schmierige, höhermolekulare Reaktionsprodukte aus. Nach weiterem Petrolätherzusatz und Kratzen begann sich eine Substanz in blaßgelb gefärbten Kristallen abzuscheiden (3,4 g, das sind 49% d. Th.). Nach dem Umlösen aus Äther-Petroläther lag der Schmp. bei 67 bis 69°.

$C_{10}H_{10}O_5$. Ber. C 57,14, H 4,80, OCH_3 14,76.

Gef. C 57,23, H 4,89, OCH_3 14,67.

Der Stoff ist in Eisessig leicht, in Äther und Benzol mittelschwer und in Petroläther schwer löslich. Bei der Aufbewahrung trat nach 6 bis 8 Wochen Zersetzung zu einem dunklen zähen Öl ein. Während der Hydrierung in Eisessig mit Pd-Katalysator nahm die Verbindung 3 Mole H_2 auf und lieferte Kreosol (1-Oxy-2-methoxy-4-methyl-benzol). Dieses wurde in der üblichen Weise in die entsprechende Phenoxyessigsäure übergeführt. Schmp. 117 bis 119°. Die Mischschmelzpunktsprobe mit einem authentischen Präparat ergab keine Depression.

Die UV-Absorptionsspektren wurden in einem *Beckman*-Spektrophotometer aufgenommen.

Die Mikro-C, H-Analysen wurden von Herrn Dr. *G. Kainz* im Mikrolaboratorium des II. Chemischen Institutes ausgeführt.

Die Epimerisation der Zucker im sauren Milieu.

(Über Zuckerendiole.)*

Von

F. Petuely.

Aus dem Medizinisch-chemischen Institut und *Pregl*-Laboratorium der Universität Graz.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 27. Jan. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 12. Febr. 1953.)

Es wird gezeigt, daß die Epimerisation der Glukose, der Fruktose und der Zucker überhaupt, nicht nur eine basenkatalysierte, sondern auch eine säurekatalysierte Reaktion darstellt. Unter einem pH-Wert von 2,0 nehmen die Konkurrenzreaktionen überhand.

Es wird der Schluß gezogen, daß das 1,2-Zuckerendiol nicht nur Zwischenprodukt bei der sauren Epimerisation, sondern auch bei der Oxymethylfurfurol-Bildung und bei anderen Umsetzungen der Hexosen ist.

Das unterschiedliche Verhalten der Aldo- und Keto-Hexosen bezüglich der Ausbeute an Epimerisationsprodukten, der Bildung von Oxymethylfurfurol und ihre verschiedene Empfindlichkeit gegenüber Säuren wird zwanglos durch die verschiedene Enolisierungstendenz erklärt.

Die von *Lobry de Bruyn* und *Alberda van Ekenstein* 1895 aufgefundene[1] und später weiter untersuchte[2] Epimerisation gewisser Monosaccharide (Glukose, Fruktose, Mannose) verläuft unter Einwirkung von Laugen. Man nimmt bekanntlich die intermediäre Bildung eines 1,2-Endiols I an, von dem aus sich entweder eine Aldose oder eine Ketose bilden kann.

In der Natur kennen wir vielfältige Übergänge einzelner Monosaccharide ineinander. Am bekanntesten ist die Bildung von Glukose aus Fruktose

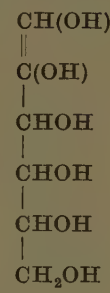
* Teilweise vorgetragen bei der Tagung des Vereines Österr. Chemiker 1951 in Wien [Österr. Chem.-Ztg. **53**, 10 (1952)].

[1] Rec. trav. chim. Pays-Bas **14**, 203 (1895).

[2] Rec. trav. chim. Pays-Bas **15**, 92 (1896); **16**, 257, 262, 282 (1897); **18**, 147 (1899); **19**, 1 (1900).

und anderen Hexosen in der Leber. Der Zuckerabbau verläuft ebenfalls über solche Epimerisationen. Aus dem Glukose-6-phosphorsäureester (*Robison*-Ester) entsteht der Fruktose-6-phosphorsäureester (*Neuberg*-Ester) und umgekehrt bzw. das Gemisch der beiden, der *Embden*-Ester, durch die Wirkung der Phosphorhexo-isomerase.

Ähnlich erfolgt die Umwandlung der Glyzerinaldehydphosphorsäure in Dioxyacetonphosphorsäure bzw. umgekehrt unter der Einwirkung der Isomerase. Beide Enzyme sind bei einem pH unter 7,0 wirksam. Es kann also die in der Zelle unter der Einwirkung von Fermenten stattfindende Umwandlung der epimeren Zucker ineinander nicht eine allein durch Basen katalysierte Reaktion sein.

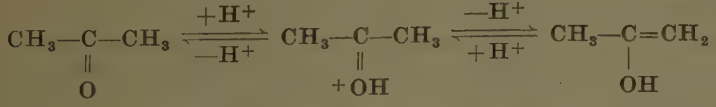


I

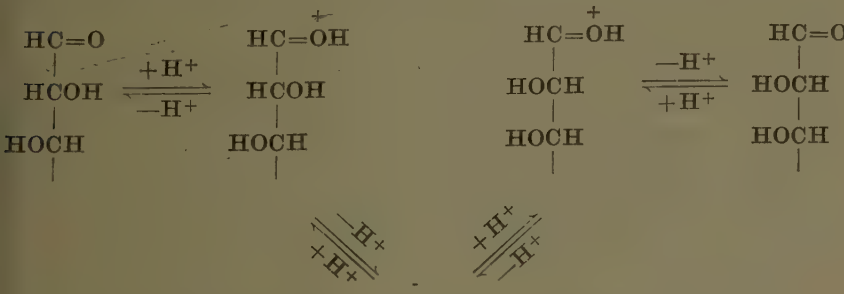
Da der Mechanismus dieser biologischen Epimerisationen nicht bekannt ist, man also nicht weiß, ob er über ein gemeinsames Endiol verläuft, konnte bisher über die Chemie dieser Reaktionen keine nähere Aussage gemacht werden. Sicher war aber, daß es keine basenkatalysierten Reaktionen im speziellen Sinne sein können.

Aus diesem Grund und weil bestimmte Reaktionen der Hexosen von den Ketosen aus wesentlich leichter möglich sind als von den Aldosen aus — wie z. B. die Bildung von Oxymethylfurfurol (OMF) — untersuchten wir die Einwirkung von Säuren auf Hexosen hinsichtlich der Bildung epimerer Zucker.

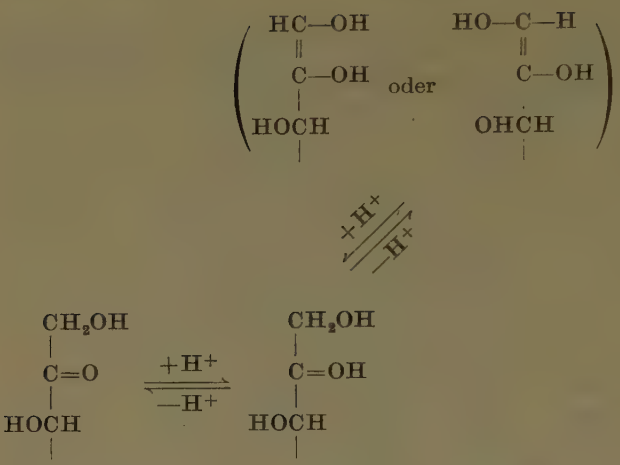
Wir gingen dabei von der theoretischen Erwägung aus, daß Enolisierungen meist nicht nur basenkatalysierte, sondern auch säurekatalysierte Reaktionen sind. Als Beispiel sei hier das Aceton erwähnt[3]. Die Enolisierung dieser Verbindung läuft unter der Katalyse von H-Ionen folgendermaßen ab:



Eine ähnliche Reaktion könnte man auch bei den Zuckern annehmen:



[3] *O. Reitz*, Z. physik. Chem., Abt. A 179, 119 (1937).



Voraussetzung hierfür ist, daß der Acetalring leicht geöffnet werden kann, was sicher der Fall ist, da die Bildung bzw. Spaltung von Acetalen bekanntlich durch Säuren katalysiert wird. Es waren auch viele Konkurrenzreaktionen zu erwarten, auf die später eingegangen werden soll. Wir mußten daher Versuchsbedingungen schaffen, die einerseits die sehr ungünstige Gleichgewichtslage der sauren Enolisierungen berücksichtigten und anderseits die Konkurrenzreaktionen gegenüber der Epimerisation nicht zu stark förderten. Vorversuche ergaben, daß es am günstigsten ist, bei höheren Temperaturen (etwa 130° C) unter Druck zu arbeiten.

Da russische Autoren[4, 5], die in Pufferlösungen bei pH-Werten unter 7,0 Epimerisation beobachtet haben, diese Erscheinung der Basenwirkung der Anionen schwacher Säuren im Sinne *Brønstedts* zuschrieben, stellten wir unsere Beobachtungen besonders bei niedrigeren pH-Werten und bei Gegenwart starker Säuren an. Die Tabelle 1 zeigt eine Auswahl aus unseren Versuchen. Der Einfachheit halber wurden nur die Reaktionen mit Glukose bzw. Fruktose angeführt. Prinzipiell gleiche Ergebnisse erzielten wir auch mit Galaktose und Sorbose.

Die Versuche mit Fruktose zeigen, daß bei einem Ausgangs-pH unter 2,2 keine Glukose mehr nachweisbar ist. Wir bedienten uns zum Nachweis der Papierchromatographie. Bei einem Versuch wurde die Glukose durch präparative Auftrennung des entstandenen Gemisches nach Entfernung der Säuren mittels eines Anionenaustauschers an einer Zellulosesäule gewonnen und als Mercaptal identifiziert (siehe exper. Teil). Beim gleichen Versuch gelang es auch, die geringen Mengen ent-

[4] *P. A. Aschmarin* und *I. S. Belowa*, Arch. sci. biol. (USSR) **42**, 53 (1936).
[5] *P. A. Aschmarin* und *A. D. Braun*, Arch. sci. biol. (USSR) **42**, 61 (1936). — *A. D. Braun*, Biochimica **4**, 276 (1939).

Tabelle 1. Versuche mit Fruktose.

Nr.	Zusatz jeweils 1%	pH vor dem Erhitzen	pH nach dem Erhitzen	Glukose-Ausbeute in % bez. auf die Ausgangsmenge, geschätzt: 1 Std. 130°	1,5 Std. 140°	
1	Weinsäure	2,22	2,18	2,5	5,0	
2	Essigsäure	2,85	2,60	5,0	7,5	
3	Trichloressigsäure	1,17	2,1	—	—	
4	Ameisensäure	2,55	2,1	—	—	
5	Oxalsäure	1,17	1,0	—	—	[6, 7]
6	Citronensäure	2,21	1,8	0,5	0,5	
7	in 0,1 n HCl	1,00	1,1	—	—	[6, 7]
8	Milchsäure	2,76	2,3	—	—	
9	Weinsäure und Calc. lactat	2,80	2,75	2,5	7,5	
10	Essigsäure und Calc. lactat	3,82	3,65	5,0	10,0	
11	Ameisensäure u. Calc. lactat	3,06	3,02	2,5	5,0	
12	Citronensäure u. Calc. lactat	2,50	2,48	1,0	2,0	
13	in 0,1 n HCl und Calc. lactat	3,69	1,71	1,0	2,0	
14	Aqua dest.	—	3,45	—	—	
15	Puffer[8]	2,21	2,21	—		1 Std. bei 140°
16	„	3,06	2,98	—		1 „ „ 140°
17	„	4,06	3,59	~ 5		1 „ „ 140°
18	„	5,05	3,99	10		1 „ „ 140°
19	„	6,01	3,99	20		1 „ „ 140°
20	„	6,95	4,19	20		1 „ „ 140°

standener Mannose als Hydrazon von der unveränderten Fruktose, die den gleichen R_f-Wert besitzt, abzutrennen. Allerdings genügte das ausgefallene Hydrazon nicht zur Identifizierung. Aus der Stellung im Chromatogramm und aus der Farbe der Flecken, die beim Entwickeln der Papierchromatogramme mit p-Anisidinphosphat[9] auftreten, darf man aber mit Sicherheit annehmen, daß aus der Fruktose neben größeren Glukosemengen auch geringe Mengen an Mannose entstehen. Daß es sich hierbei um nur sehr geringe Mengen handelt, ist nicht weiter erstaunlich, denn auch bei der Epimerisation im alkalischen Milieu wird

[6] Nach zweimaligem Erhitzen auch Fruktose nicht mehr nachweisbar.
[7] Disaccharid.
[8] Puffer: Citronensäure-Phosphat nach *McIlvaine*.
[9] *S. Mukherjee* und *H. C. Srivastava*, Nature **169**, 330 (1952).

Tabelle 2. Versuche mit Glukose.

Nr.	Zusatz jeweils 1%	pH vor dem Erhitzen	pH nach dem Erhitzen	Fruktose-Ausbeute in % bez. auf die Ausgangsmenge, geschätzt	
21	Weinsäure	2,16	2,0	Fruktose überall nachweisbar, jedoch nur in geringsten Spuren	1 Std. bei 130°
22	Essigsäure	2,82	2,60		1 „ „ 130°
23	Trichloressigsäure	1,17	2,0		1 „ „ 130°[7]
24	Ameisensäure	2,55	2,1		1 „ „ 130°
25	Oxalsäure	1,17	0,9		1 „ „ 130°[7]
26	Citronensäure	2,21	1,7		1 „ „ 130°[7]
27	in 0,1 n HCl	1,00	0,9		1 „ „ 130°
28	Milchsäure	2,76	2,3		1 „ „ 130°[7]
29	Weinsäure und Calc. lactat	2,80	3,3	2	1 „ „ 130°
30	Essigsäure und Calc. lactat	3,82	4,0	2	1 „ „ 130°
31	Ameisensäure u. Calc. lactat	3,06	3,4	2	1 „ „ 130°
32	in 0,1 n HCl und Calc. lactat	3,69	3,1	0,5	1 „ „ 130°
33	NaH_2PO_4	4,76	3,51	4	1,5 Stdn. bei 140°
34	Puffer[8]	7,0	4,45	10	1,5 Stdn. R_f 0,13[10]
35	„	6,0	4,41	10	1,5 „ „ 0,13[10]
36	„	5,0	4,55	5	1,5 Stdn.
37	„	4,0	3,72	2	1,5 „
38	„	3,0	3,01	—	1,5 „
39	„	2,2	2,25	—	1,5 Stdn. $R_f \sim 0{,}02$[7]

nur sehr wenig Mannose gebildet. In beiden Fällen könnten sterische Gegebenheiten, wie die bevorzugte Bildung von cis- oder trans-Endiol, eine Rolle spielen[11].

Bei einem Epimerisationsversuch mit Glukose wurde die entstandene Fruktose isoliert, indem die restliche Glukose mit Jod oxydiert und die Säuren und die Salze, die bei der Neutralisation entstanden waren, mittels Kationen- bzw. Anionenaustauscher entfernt wurden. In der ursprünglichen Lösung wurde die Fruktose auch polarographisch nachgewiesen (Abb. 1).

Die in der Tabelle 1 angegebenen Ausbeuten an Glukose stellen grobe Schätzungen dar, die auf Grund von Verdünnungs- und Vergleichsreihen mittels Papierchromatogrammen angestellt wurden. Wir verzichteten auf genaue quantitative Bestimmungen durch Ausschneiden der Flecke usw., da orientierende Versuche ergaben, daß die erhaltenen

[10] Gelber Fleck (Ketose?).

[11] *Y. I. Topper* und *D. Stetten*, J. Biol. Chem. 189, 191 (1951).

Werte große Schwankungen aufwiesen, weil die Versuchsbedingungen in unserem Autoklaven nicht konstant gehalten werden konnten.

Wie schon erwähnt, konnten wir nur dann Glukose nachweisen, wenn das pH nicht unter 2,2 lag. Bei manchen Säuren war aber auch bei einem höheren pH keine Glukose nachweisbar, da diese Säuren offensichtlich die Konkurrenzreaktionen der Epimerisation besonders begünstigen.

Um auch über das Verhältnis der Oxymethylfurfurolentstehung zur Epimerisation Aufschluß zu erhalten, verfolgten wir die pH-Abhängigkeit der Entstehung dieser Verbindung aus Fruktose quantitativ. Wie die Abb. 2 zeigt, steigen die Mengen des gebildeten OMF ab pH 3,0 steil an. Bei diesem pH beginnt auch die Ausbeute an Glukose bei der sauren Epimerisation abzufallen, so daß sie bei pH 2,0 kaum mehr nachweisbar ist. Diese Koinzidenz deutet auf bestehende enge Beziehungen zwischen der Ausbeute an epimeren Zuckern und der OMF-Bildung hin. Wir werden später zeigen, daß solche Beziehungen auch offensichtlich existieren.

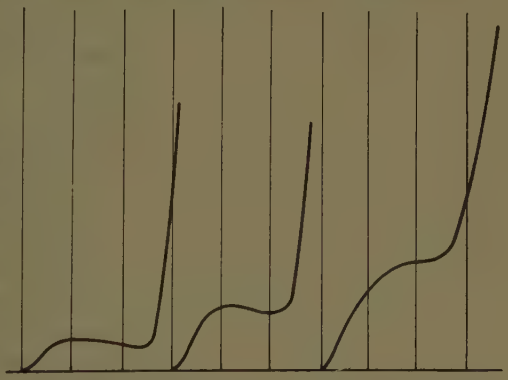


Abb. 1. Polarographische Aufnahme des Reaktionsproduktes aus Glukose, entsprechend Vers. 1 in der Tabelle, aber nach Entsäuern mit Lewatit M 1. Kurve 1: Akku. Spann. 4 V, Empfindlichkeit $^1/_{20}$, Elektrolyt 0,01 m, LiCl 10 ml plus 1 ml der Lösung von Vers. 1 vor dem Autoklavieren. Kurve beginnend bei 1,6 V. Kurve 2: Bedingungen wie vorher, jedoch plus 2 ml der Lösung von Vers. 1, vor dem Autoklavieren. Kurve 3: Bedingungen wie bei Kurve 2, jedoch nach dem Autoklavieren. Die Kurve 3 zeigt eine deutliche Erhöhung der Aldosenstufe [*S. M. Cantor* und *Q. P. Peniston*, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 2113 (1940)] im Reaktionsgemisch, die nur auf eine Ketose (*J. Heyrovsky* und *I. Smoler*, Chem. Zbl. **1933 I**, 3474) zurückgeführt werden kann.

Wenn man den Gehalt an unzersetzter Fruktose nach den Reaktionen betrachtet, so sieht man, daß bei den Säuren, die ein Milieu unter pH 2 schufen, auch die Fruktose weitgehend zerstört und manchmal auch gar nicht mehr nachweisbar war. Dies stimmt mit den Beobachtungen von *P. A. Haber* und *B. M. Hendrix*[12] und *I. A. Mathews* und *R. F. Jackson*[13] überein, die ebenfalls bei einem unter 2,0 gelegenen pH-Wert eine starke Zersetzung der Fruktose fanden. Diese Autoren geben an, daß im Bereich von pH 3,0 bis 5,0 die geringsten Veränderungen zu beobachten sind. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, daß in diesem

[12] Texas Reports on Biology and Medicine **6**, 108 (1948); Ref. Exc. Med. I/11, 1528 (1948).

[13] Bur. Stand. J. Res. **11**, 619 (1933).

Bereich die katalytische Wirkung der H-Ionen bereits sehr gering, die Wirkung der OH-Ionen aber noch nicht effektiv ist.

Die in der Tabelle 1 angeführten Versuche mit Glukose ergaben ähnliche Werte wie bei der Fruktose. Wegen der leichteren Nachweisbarkeit der Fruktose war es möglich, auch noch bei einem pH von 1,17 (Trichloressigsäure) oder 1,00 (Salzsäure) geringe Spuren von Fruktose nachzuweisen. Bei der Mehrzahl der Versuche mit Glukose, die bei pH-Werten unter 2,5 durchgeführt wurden, konnten wir im Chromatogramm Substanzen nachweisen, die Aldosenreaktion gaben und die ihrem R_f-Wert (0,02 bei Anwendung eines Gemisches von Butanol-Wasser-Ammoniak) entsprechend Oligosaccharide sein dürften. Es war interessant, daß die Bildung dieser Oligosaccharide bei sinkendem pH zunahm, und zwar im gleichen Maße, wie die Epimerisation abnahm. Wir glauben aber, daß es sich hierbei nicht direkt um Konkurrenzreaktionen handelt. Wir werden später noch darauf zurückkommen.

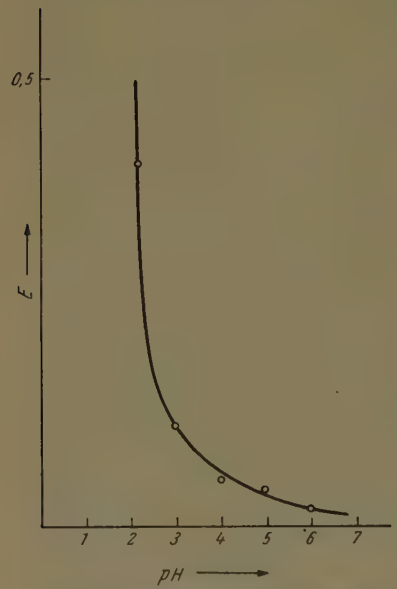


Abb. 2. Abhängigkeit der Oxymethylfurfurolbildung vom pH-Wert nach 2stündigem Erhitzen (Wasserbad). 10%ige Fruktoselösung in Citronensäure-Phosphatpuffer.

Die Versuche mit Glukose und Fruktose bei Einwirkung von Citronensäure-Phosphatpuffern führten zu bemerkenswerten Ergebnissen. Im Gegensatz zu den Versuchen mit reinen Säuren konnte bei der Fruktose erst bei pH 4,0 ein Epimerisationsprodukt einwandfrei nachgewiesen werden. Bei der Glukose fanden wir ebenfalls bei pH 4,0 Fruktose. Diese Untersuchungen zeigen, daß die Anwesenheit von Metallionen einen deutlichen Einfluß auf den Verlauf der Epimerisationsreaktion besitzt. Welcher Art dieser Einfluß ist, kann vorerst nicht entschieden werden. Jedenfalls bildet diese Beobachtung ein Argument gegen die Annahme, daß nur Basen im *Brønstedt*schen Sinne die Epimerisation fördern, da gerade in Gegenwart von Alkalisalzen eine solche Wirkung hervortreten müßte.

Zuletzt sei noch erwähnt, daß mit beiden Zuckern und mit 0,1 n, 0,02 n und 0,01 n Schwefelsäure bzw. Salzsäure bzw. Phosphorsäure Versuche angestellt wurden, deren Ergebnisse ähnlich wie bei 0,1 n Salzsäure waren. Die Epimerisationsprodukte konnten nur schwer bzw. kaum nachgewiesen werden.

Nach diesen Versuchen schien es uns gesichert, daß Epimerisation

im sauren Milieu stattfinden kann. Wie schon eingangs erwähnt, lag von vorneherein kein Grund gegen die Annahme vor, daß die Enolisierung der Carbonylzucker nicht auch eine durch H^+ katalysierte Reaktion darstellt. Wir können also die auf S. 299/300 angegebene Beschreibung dieses Vorganges tatsächlich als wahrscheinlich annehmen, zumal wir bei der Behandlung der Fruktose die Bildung der Mannose neben der Glukose wahrscheinlich machen konnten. Das Zuckerenol scheint also ein primäres Umwandlungsprodukt der auch im sauren Milieu epimerisierenden Zucker zu sein.

Da anzunehmen ist, daß die Enolisierung mit steigender H-Ionenkonzentration eine Gleichgewichtsverschiebung zugunsten der Enolform erfährt, muß das Absinken bzw. das Verschwinden des Epimerisationseffektes bei pH 2,0 auf Konkurrenzreaktionen zurückzuführen sein. Hierzu glauben wir die Bildung von OMF und vielleicht auch von Triosen bzw. Spaltstücken der Hexosen zählen zu dürfen. Wie Abb. 2 zeigt, erfolgt der Anstieg der OMF-Ausbeute gleichzeitig mit dem Absinken der Epimerisationsprodukte, wobei das Grenz-pH bei beiden Reaktionen gleich ist. Wir haben ferner die Angaben von *W. N. Haworth* und *W. G. M. Jones*[14] nachgeprüft, die behaupten, daß OMF nur von Fruktose,

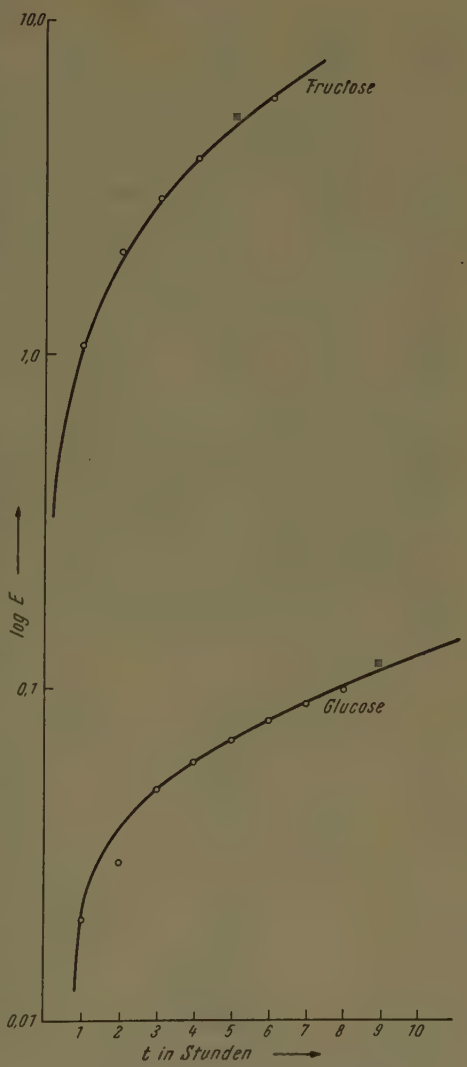


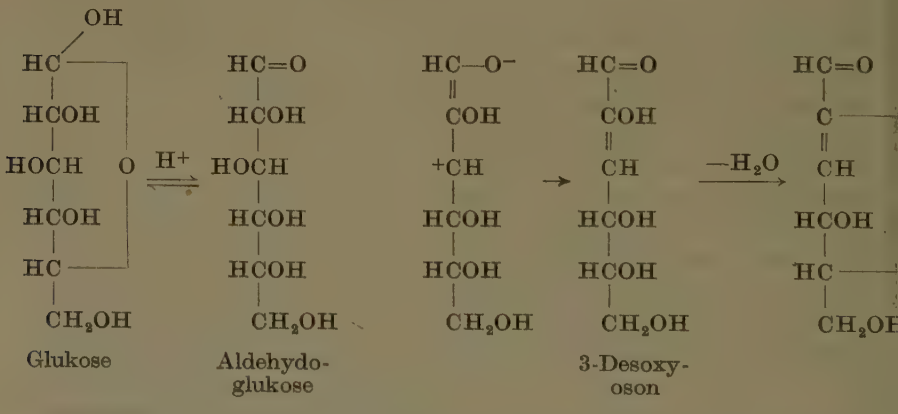
Abb. 3. Abhängigkeit der Oxymethylfurfurolbildung von der Natur des Zuckers in Form einer Zeitkurve. Glukose bzw. Fruktose in n/10 HCl auf dem Wasserbad erhitzt. Da der Unterschied zwei Zehnerpotenzen beträgt, wurde für E ein logarithmischer Maßstab verwendet.

[14] J. Chem. Soc. London **1944**, 667.

nicht aber von Glukose gebildet werden kann und haben zu diesem Zweck 10%ige Lösungen der beiden Substanzen in n/10 Salzsäure erhitzt.

Abb. 3 zeigt die Ergebnisse dieser Reaktion, bezogen auf OMF-Bildung. Man sieht einwandfrei, daß die Fruktose zwar wesentlich mehr und rascher OMF bildet, daß jedoch auch die Glukose nicht zu unterschätzende Mengen dieser Verbindung zu produzieren vermag (zirka 1% der aus Fruktose erhaltenen Menge). Die Angaben von *Haworth* und *Jones* können von uns also nicht bestätigt werden. Betrachtet man die Ausbeute an Epimeren in der Tabelle 1, so sieht man, daß auch dort von Fruktose wesentlich mehr umgesetzt wird als von Glukose. Allerdings nehmen hierbei die Konkurrenzreaktionen einen entsprechend breiten Raum ein.

Nach diesen Beobachtungen glauben wir mit Recht die Behauptung aufstellen zu dürfen, daß die Epimerisation im sauren Milieu und die OMF-Bildung über eine primäre Reaktionsstufe verlaufen, nämlich über das Zuckerenol, richtiger Endiol[15]. Die bisher bestehenden Anschauungen über die OMF- bzw. Furfurolbildung nehmen nicht das Zuckerendiol als primäres Produkt an, sondern verschiedene andere Dehydratisierungsprodukte[14, 16, 17, 18, 19]. Die Bildung des OMF aus Fruktose bzw. Glukose wäre dann wie folgt darzustellen:



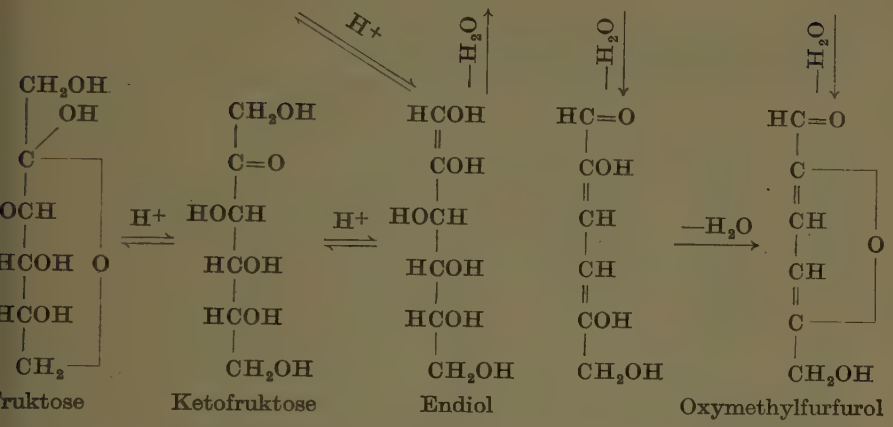
[15] *M. L. Wolrom* und *W. L. Lewis*, J. Amer. Chem. Soc. **50**, 837 (1928).

[16] *M. L. Wolrom, R. D. Schuetz* und *L. F. Cavalieri*, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 514 (1948); siehe dort auch weitere Literatur.

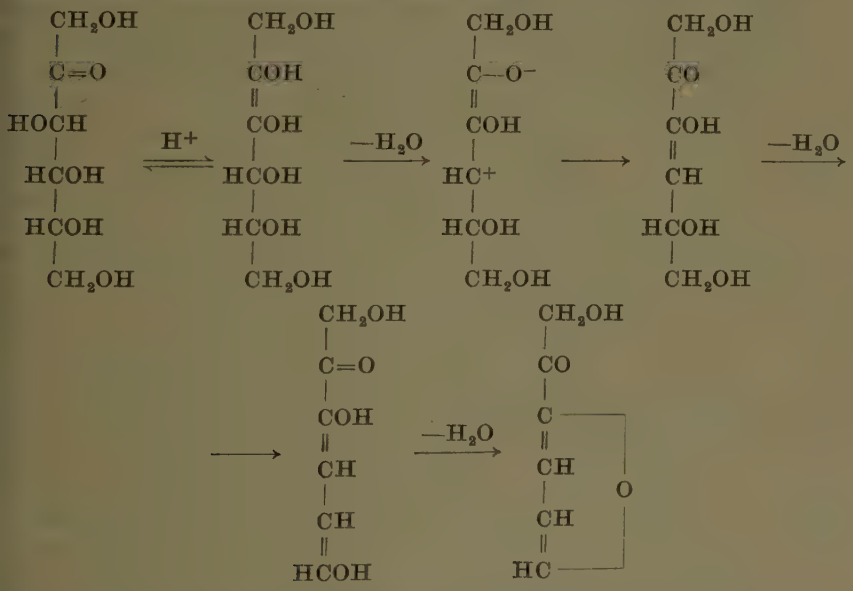
[17] *A. v. Wacek*, Angew. Chem. **54**, 453 (1941).

[18] *C. D. Hurd* und *L. L. Isenhour*, J. Amer. Chem. Soc. **54**, 317 (1932).

[19] *M. L. Wolrom, E. G. Wallace* und *E. A. Metcalf*, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 265 (1942).



Die in neuester Zeit beobachtete Bildung von Oxyacetylfuran neben OMF[20] aus Zuckern ist entsprechend über ein 2,3-Endiol zu erklären.

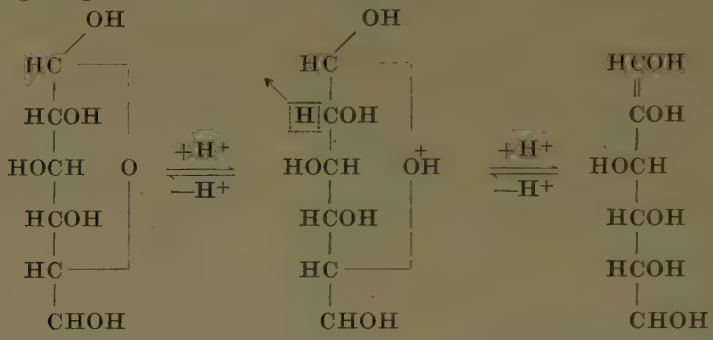


Die Bildung dieser Verbindung aus Glukose, die von den Autoren angegeben wird, ist überhaupt erst nach erfolgter Epimerisation möglich, da aus einer Aldehydgruppe eine primäre Alkoholgruppe werden muß. Diese Beobachtung kann als eine Stütze unserer Theorie angesehen werden.

Man könnte sich auch vorstellen, daß die Endiolisierung ohne die

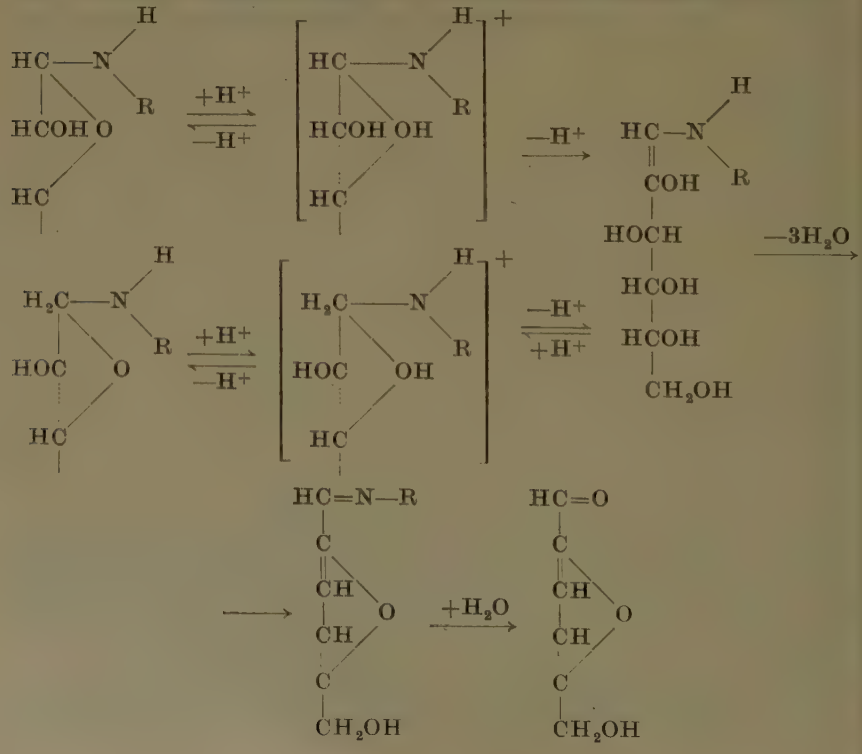
[20] *R. E. Mileer* und *S. M. Cantor*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 5236 (1952).

offene Carbonylform als Zwischenprodukt auf folgendem Wege verläuft; allerdings liegen hierfür keine Beweise vor.



Eine Entscheidung über die letztere Vermutung könnten nur nähere Untersuchungen bringen, die allerdings sehr schwierig auszuführen sind[21].

[21] Einen ähnlichen Mechanismus nimmt *A. Gottschalk* [Biochemic. J. **52**, 455 (1952)] für die Bildung eines Enols von N-Arylfruktosaminen bzw. N-Arylglukosiden an. Dieser Autor glaubt also auch, die Acetalringöffnung ohne Auftreten einer Carbonylgruppe darstellen zu können und schreibt dem primären Ausgangsprodukt zur OMF-Bildung Enolstruktur zu.



Ein Beweis für die Endiolisierung der Zucker im sauren Milieu liegt schon seit längerer Zeit vor, wurde aber nicht weiter beachtet oder auch nur in den Fachbüchern registriert. *Evans* und Mitarbeiter[22] wiesen bereits 1928 nach, daß mit konzentrierten Cu-Acetatlösungen, die sauer reagieren, Glukose und auch Fruktose zu oxydieren sind. Diese Forscher gaben auch schon die Endiolform als die vermutlich reagierende Form an und zeigen als Beweis für die Endiolisierung die Entstehung der Osone auf. Tatsächlich führt die Oxydation des Endiols primär zum Oson. Übrigens wurde diese Methode zur Osondarstellung später für die Ascorbinsäuresynthese bzw. für die Synthese der Ascorbinsäurehomologen bedeutungsvoll und für präparative Zwecke von *Weidenhagen*[23] in einer umfangreichen Arbeit beschrieben. Auch Patentschriften[24] existieren, ohne daß aber *Evans* erwähnt würde.

Wir sehen also, daß die Bildung des Zuckerendiols einerseits maßgeblich für die Epimerisation der Zucker im sauren Milieu ist und daß anderseits aus diesem Endiol wahrscheinlich auch das OMF entsteht, das bei der Cu-Oxydation aber nicht gebildet werden kann. Wir können nun verstehen, daß die Fruktose, die gar keine vorgebildete Aldehydgruppe besitzt, leichter und viel rascher OMF bildet als Glukose, die die Aldehydgruppe bereits enthält. Fruktose endiolisiert wesentlich rascher als Glukose, das heißt, daß das Gleichgewicht im Verhältnis zur Glukose auf die Seite des Endiols verschoben ist. Daher ist Fruktose auch empfindlicher gegen Säureeinwirkung als Glukose.

Aus diesen Tatsachen kann man schließen, daß das Endiol das primäre Reaktionsprodukt für die Zersetzung der Zucker im sauren Milieu ist und daß die Tendenz der Endiolisierung maßgebend für die Empfindlichkeit bzw. Reaktionsfähigkeit der Zucker ist. In diesem Zusammenhang ist es erwähnenswert, daß die Oxydation der Aldosen mit Jod oder Brom, die bekanntlich zu der entsprechenden Glykonsäure führt und daher nicht über ein Endiol verlaufen kann, bei den Ketosen keine Parallele hat. Sie erweisen sich gegen Agenzien, die andere als Endiolstrukturen angreifen, als relativ stabil.

Ebenso scheint die Bildung von Furfurol aus Pentosen über das entsprechende Endiol zu führen. Aldopentosen sind mit Cu-Acetat[23] wesentlich leichter oxydierbar als die Aldohexosen. Bei diesen Verbindungen scheint also die Endiolisierung begünstigter zu sein als bei den Hexosen, und dem würde auch die große Empfindlichkeit der meisten Pentosen entsprechen.

Wir glauben also behaupten zu dürfen, daß die Zuckerendiole bei der Zersetzung der Zucker im sauren Milieu eine Schlüsselstellung ein-

[22] J. Amer. Chem. Soc. **50**, 2267 (1928).
[23] Z. Wirtschaftsgr. Zuckerind. **87**, 711 (1937).
[24] *I. Stone*, U. S. P. 2206374 (1937).

nehmen, die ihnen interessanterweise auch bei der alkalischen Zersetzung zugeschrieben wird. Auch dort kommt es offensichtlich vom Endiol aus zu weiteren Umsetzungen.

Die von uns beobachtete Oligosaccharidbildung, die bei Säureeinwirkung auf Zucker bereits wohlbekannt ist, scheint uns keine Konkurrenzreaktion der Epimerisation zu sein, da für diese Reaktion weder das Zuckerendiol noch die freie Carbonylform des Monosaccharids in Betracht kommt.

Experimenteller Teil.

1. Epimerisation siehe Tabelle 1.

2. Papierchromatographische Untersuchungen der Reaktionsprodukte.

Die bei den Versuchen gemäß Tabelle 1 erhaltenen Lösungen wurden mit Wasser auf das doppelte Volumen gebracht und auf Filterpapier

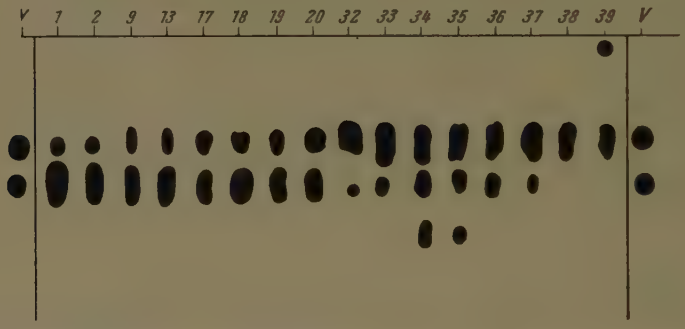


Abb. 4. Papierchromatogramme einiger Ansätze entsprechend der Tabelle. V = je 2%ige Lösung von Glukose und Fruktose. Ausführung siehe exper. Teil 2.

Schleicher & Schüll 2043b absteigend chromatographiert, wobei als Entwicklungsflüssigkeit ein mit 1%iger wäßr. Ammoniaklösung gesättigtes n-Butanol diente. Nach 24 bis 48 Stdn. Laufzeit bei etwa 20° C (Flüssigkeitsfront durchgelaufen) wurde getrocknet und mit Anilinphthalat[9] (zur Erkennung der Aldosen) bzw. mit p-Anisidinphosphat[25] (zur Erkennung der Ketosen) entwickelt. Das von uns verwendete p-Anisidinphosphat-Reagens wurde von uns etwas modifiziert, und zwar wurden 0,5 g p-Anisidin unter Rühren in 2 ml Phosphorsäure (D = 1,75) eingetragen und nach Auflösung 50 ml wassergesättigtes Butanol, verdünnt mit Äthanol, 1 : 1 zugesetzt. Vom hierbei entstehenden Niederschlag wurde nach einiger Zeit abfiltriert und die Lösung verwendet. Der Zusatz von Butanol verhindert das Auslaufen der Chromatogramme. Die Entwicklung mit diesem Reagens erfolgte bei 90 bis 95° in etwa 10 Min. Mit diesem Reagens sind die Ergebnisse nach unseren Erfahrungen präziser als mit dem von *Mukherjee* und *Srivatava* angegebenen.

3. Erfassung der Ausbeuten.

Die Lösungen wurden mit einer Platinöse, deren Fassungsvermögen 2,7 cmm betrug (Mittel aus 10 Wägungen) auf das Papier aufgebracht.

[25] *S. M. Partridge*, Nature **164**, 443 (1949).

Mit Hilfe eines unter genau gleichen Bedingungen hergestellten Vergleichschromatogramms, auf welchem eine Verdünnungsreihe von Glukose bzw. Fruktose chromatographiert und entwickelt worden war, wurden jeweils die Mengen der entstandenen Epimerisationsprodukte geschätzt und auf die Ausgangsmenge bezogen. Die Erfassungsgrenze war für Fruktose mit p-Anisidinphosphat bei etwa 0,8 μg und für Glukose mit Anilinphthalat bei etwa 1,5 μg.

4. Untersuchung der Oxymethylfurfurolbildung.

a) Aus Glukose und Fruktose (Abb. 2). 10%ige Lösungen von Glukose bzw. reinster krist. Fruktose in 0,1 n Salzsäure wurden unter Rückfluß im Wasserbad erhitzt und einstündig Proben entnommen. Davon wurde nach dem Abkühlen je 1 ml mit 1 ml 2%iger alkohol. Resorcinlösung und 1 ml konz. Salzsäure versetzt und nach 2 Stdn. gegen eine Vergleichsprobe im *Pulfrich*-Photometer mit Filter 11 kolorimetriert. Für die Vergleichsprobe wurde an Stelle der Resorcinlösung reiner Alkohol verwendet.

Diese Ausführungsform der *Fiehe*schen Reaktion[26] besitzt die gleiche Spezifität, das heißt, daß die Zucker selbst nicht reagieren, sondern nur das aus ihnen entstandene OMF.

b) Aus Fruktose in Abhängigkeit vom pH-Wert (Abb. 1). Je 10%ige Lösungen von reinster krist. Fruktose wurden in Citronensäure-Phosphatpuffern am siedenden Wasserbad 2 Stdn. erhitzt und nach dem Abkühlen die relativen Mengen des hierbei gebildeten OMF nach der bei a angegebenen Menge bestimmt.

5. Isolierung der bei der Epimerisation entstandenen Fruktose.

10 g Glukose und 1 g Weinsäure wurden auf 100 ml mit Wasser aufgefüllt und die Lösung im Autoklaven 1,5 Stdn. auf 140° erhitzt. Die Reaktionslösung wurde nach dem Abkühlen auf 1 l verdünnt und 4 l n/10 Jodlösung zugegeben. Darauf wurden unter Rühren 600 ml n/10 NaOH zugetropft und das Gemisch nach 20 Min. mit 1 : 2 verd. Salzsäure schwach sauer gemacht, das ausgeschiedene Jod durch die eben nötige Menge Thiosulfatlösung gebunden und die Lösung mit Hilfe von Ionenaustauschern (Lewatite KSB und M 1) entsalzt. Dabei blieben auch die Huminsubstanzen an den Austauschern zurück, so daß eine nahezu farblose Lösung gewonnen wurde. Im Vak. wurde bis zur Sirupkonsistenz eingeengt (2 ml) und dieser Sirup weiter untersucht.

a) Dieser Sirup gab auch in sehr großer Verdünnung eine stark positive *Seliwanoff*-Reaktion.

b) Das Papierchromatogramm des Sirups zeigte neben Fruktose geringfügige Glukosemengen. Ein Mischchromatogramm mit Fruktose zeigte keine Auftrennung. Die Entwicklung der Chromatogramme erfolgte mit p-Anisidinphosphat.

c) Die Lösung zeigte im Mikropolarimeter Linksdrehung.

6. Isolierung der bei der Epimerisation entstandenen Glukose.

10 g Fruktose und 1 g Weinsäure wurden auf 100 ml mit Wasser aufgefüllt und die Lösung im Autoklaven 1,5 Stdn. auf 140° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit Wasser 1 : 1 verdünnt, mit Hilfe eines Ionen-

[26] *J. Fiehe*, Z. Unters. Nahr. Genußm. **19**, 353 (1910). — *J. Fiehe* und *V. Kordatzki*, ibid. **56**, 490 (1928).

austauschers (Lewatite M 1) säurefrei gemacht und dann im Vak. bis zur Sirupkonsistenz eingeengt (10 ml). Von diesem Sirup wurden je 1,5 ml auf drei Zellulosesäulen (Whatman Zellulosepulver ashless) von 16 × 1000 mm aufgebracht, mit 50 ml trock. n-Butanol nachgewaschen und zuletzt mit wassergesättigtem Butanol ohne Ammoniakzusatz eluiert.

Die Fraktionen (je 20 ml), die mittels eines Fraktionsschneiders gewonnen und papierchromatographisch identifiziert wurden, ergaben eine weitgehende Aufspaltung des Sirups. Die glukosehaltigen Anteile wurden vereinigt und im Vak. bis zur Trockene eingeengt. Es blieb eine farblose kristalline Masse zurück, die in 2 ml Salzsäure (d = 1,19) gelöst und unter Eiskühlung mit etwa 0,5 ml Äthylmercaptan unter Schütteln versetzt wurde. Nach einigen Stunden wurde abgesaugt und abgepreßt und der Niederschlag in Wasser umkristallisiert. Nach dem Trocknen Schmp. = 127 bis 128° C unkorr., Mischschmp. mit Glukose-diäthylmercaptal keine Depression.

Anmerkung: Seit der Veröffentlichung unserer Arbeit über die Erfassung der Endiol-(α)-α-carbonyl-Gruppierung [diese Zeitschrift **83**, 80 (1952)] wurden wir auf zwei Veröffentlichungen in einer uns nicht zugänglichen Zeitschrift aufmerksam gemacht: *F. Šantavý* und *B. Bitter*, Polarographic behaviour of reductic acid, Coll. trav. chim. Tchécoslovaquie **15**, 112 (1950) und *R. Brdička* und *P. Zumann*, Polarographic behaviour of reductone and coumarindiol, ibid. **15**, 766 (1950).

Thiocarbamate. Mitt. VII[1a]: Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf aliphatische und hydroaromatische Rhodanide.

Von

R. Riemschneider und G. Orlick[2].

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem.

(Eingelangt am 13. Jan. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 29. Jan. 1953.)

Untersuchungen über das Verhalten einer Anzahl von aliphatischen und hydroaromatischen Rhodaniden gegenüber konz. Schwefelsäure zeigen, daß die zur Herstellung von Arylthiocarbamaten empfohlene Methode[1b] der Behandlung von Rhodaniden mit Schwefelsäure und Eiswasser auch in der aliphatischen Reihe in vielen Fällen zu den entsprechenden Thiocarbamaten führt. Besonders primäre Alkylthiocarbamate lassen sich auf diese Weise in guter Ausbeute gewinnen (Tabelle 1).

Ältere Untersucher[3] haben bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf einige aliphatische Thiocyansäureester, $R \cdot SCN$ [$R = CH_3$, C_2H_5, i-C_5H_{11} und $NC \cdot CH_2CH_2CH_2$] unter heftiger Wärmeentwicklung Dithiokohlensäure-S,S′-ester (I), Sulfide (II) oder Disulfide (III) erhalten. Entsprechende eigene Versuche mit einer Anzahl von aliphatischen und hydroaromatischen Rhodaniden ergaben, daß bei der Behandlung dieser Verbindungen mit überschüssiger 95%iger Schwefelsäure unterhalb 0° nicht oder nur in Spuren I-, II- oder III-Körper entstehen. Dagegen resultierten, wenn die Rhodanid-Schwefelsäure-Gemische längere

---

[1] a) Mitt. VI: Angew. Chem. **64**, 420 (1952); b) Mitt. III: J. Amer. Chem. Soc. **73**, 5905 (1951); vgl. auch Pharmazie **4**, 460 (1949) und Mitt. Physiol. Chem. Inst. Bln. R 30, Febr. 1949.

[2] *Anschrift für den Schriftverkehr:* Doz. Dr. *R. Riemschneider*, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

[3] *A. W. Hofmann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **1**, 182 (1868). — *R. Schmitt* und *L. Glutz*, ebenda **1**, 166 (1868). — *F. Kekulé*, ebenda **6**, 113 (1873). — *S. Gabriel*, ebenda **23**, 2490 (1890).

Zeit bei 0° gehalten und dann mit Eiswasser behandelt wurden, in vielen Fällen die den Rhodaniden entsprechenden Thiocarbamate [Monothiocarbamidsäure-S-ester], Gl. (1), deren Bildung von den genannten

$$\text{(Gl. 1)}\quad R\cdot SCN \xrightarrow[(H_2SO_4)]{+\ H_2O} R\cdot SCONH_2$$

Autoren[3] nicht beobachtet worden ist.

Primäre Thiocyansäure-n-alkyl-ester lieferten bei 15- bis 25stünd. Umsetzung mit überschüssiger 95%iger Schwefelsäure bei 0° und anschließender Eiswasserbehandlung die Thiocarbamate in besserer Ausbeute als die leichter hydrolysierbaren sekundären Rhodanide (Tabelle 1). Im Einklang mit der außerordentlich leichten Hydrolysierbarkeit der tertiären Thiocyansäureester steht die Beobachtung, daß aus tert. Butylrhodanid vom $Sdp._{14}$: 43 bis 45° und Trichlormethylrhodanid vom $Sdp._{16}$: 55° unter den genannten Bedingungen keine Thiocarbamate gewonnen werden konnten[4]. Aliphatische Bis-thiocyansäureester, $NCS\cdot(CH_2)_n\cdot SCN$, deren SCN-Gruppen durch mindestens 3 CH_2-Gruppen voneinander getrennt sind ($n \geqq 3$), setzten sich bei der Schwefelsäurebehandlung und Hydrolyse zu Bis-thiocarbamaten um (Tabelle 1). 1,2-Dirhodano-äthan vom Schmp. 89° verhielt sich abweichend. In der hydroaromatischen Reihe gelangten wir bei Anwendung der Reaktion auf Cyclopentyl- und Cyclohexyl-rhodanid zu den erwarteten Thiocarbamaten; die Ausbeuten lagen ähnlich wie bei den sekundären aliphatischen Thiocyansäureestern (Tabelle 1). Rhodanide, die eine durch Phenyl oder Carbonyl aktivierte α-ständige CH_2-Gruppe besitzen, reagierten unter den gewählten Versuchsbedingungen *nicht* unter Thiocarbamatbildung: Phenacylrhodanid (IV) ging bei der Behandlung mit konz. Schwefelsäure in 2-Oxy-4-phenyl-thiazol vom Schmp. 206° (V) über[5]. Rhodanaceton und α-Rhodan-propionsäure liefern unter ähn-

$$\text{(Gl. 2)}\quad \underset{\text{IV}}{C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot SCN} \xrightarrow[(H_2SO_4)]{} \underset{\text{V}}{\begin{array}{l} C_6H_5\cdot C\!-\!\!-\!\!-\!N \\ \quad\ \| \quad\ \| \\ \quad HC \quad\ C\cdot OH \\ \quad\ \diagdown\ \diagup \\ \quad\ \ S \end{array}}$$

lichen Bedingungen 2-Oxy-4-methyl- bzw. 2,4-Dioxy-5-methyl-thiazol[6]. Abweichend verhielten sich auch Benzylrhodanid vom Schmp. 42° (VI)

---

[4] Tertiäres Butylbromid wird von der 50fachen Menge Wasser innerhalb 10 Min. quantitativ gespalten [*A. Michael* und *H. Leupold*, Ann. Chem. **379**, 287 (1911)].

[5] Beim Kochen von IV mit Salzsäure ist bereits von *L. Arapides* [Ann. Chem. **249**, 10 (1888)] V-Bildung beobachtet worden.

[6] *J. Tscherniac*, Ber. dtsch. chem. Ges. **25**, 2623 (1892). — *A. Frega*, J. prakt. Chem. (2) **123**, 110 (1929).

und β-Phenyl-äthylrhodanid vom Sdp.$_{18}$: 156 bis 157°. Für das besondere Verhalten von VI gibt es im Schrifttum bereits Parallelen: Manche der bekannten typischen Reaktionen der SCN-Gruppe können mit VI nicht angestellt werden; z. B. liefert VI bei der Behandlung mit Chlor in Wasser Benzylchlorid an Stelle von Benzylsulfochlorid[7, 8].

belle 1. Monothiocarbamidsäure-S-ester aus Thiocyansäureestern.

R · SCN[9]			R · S · CO · NH_2 aus R · SCN					
R	° C Sdp.[10] (mm)		Ausbeute[11] %	Lösungsmittel[12]	Schmp.[10] ° C	Bruttoformel	N-Analysen, % Ber.	Gef.
thyl-	130—133	(760)	31	B	107,5[13]	C_2H_5NOS	15,4	15,2
yl-	144—146	(760)	23	B	108,0[14]	C_3H_7NOS	13,3	13,9
ropyl-	163—165	(760)	36	B	93,0[15]	C_4H_9NOS	11,8	12,3
ropyl-	151—152	(760)	20	B	128,5[16]	C_4H_9NOS	11,8	11,8
utyl-	185,5—187	(760)	60	B	102,0	$C_5H_{11}NOS$	10,5	10,4
n. i-Butyl-	66	(15)	35	B	103,5[17]	$C_5H_{11}NOS$	10,5	11,1
myl-	86—88	(13—14)	38	B	103,5	$C_6H_{13}NOS$	9,51	9,71
n. i-Amyl-	84—85	(16)	37	B	113,5[18]	$C_6H_{13}NOS$	9,51	9,37
lo-pentyl-	96—97	(17)[19]	10	B	139,5	$C_6H_{11}NOS$	9,65	9,66
lexyl-	86—88	(2)	57	B	105,0	$C_7H_{15}NOS$	8,69	8,84
lo-hexyl-	103—104	(10)	10	B	115,0[20]	$C_7H_{13}NOS$	8,80	9,15
leptyl-	106—107	(9)	58	B	105,0	$C_8H_{17}NOS$	7,99	8,40
ctyl-	82,5—83,5	(0,15)	59	B	105,0	$C_9H_{19}NOS$	7,40	7,64
onyl-	92—94	(0,1)	72	B	105,5	$C_{10}H_{21}NOS$	6,89	6,92
ecyl-	107—108	(0,3)	60	B	106,5	$C_{11}H_{23}NOS$	6,45	6,42
ndecyl-	124—125	(0,4)	94	B	107,5	$C_{12}H_{25}NOS$	6,05	6,81
odecyl-	128—129	(0,2)	78	B	109,5	$C_{13}H_{27}NOS$	5,71	5,85
etradecyl-	145,5—147,5	(0,1)	97	B	111,0	$C_{15}H_{31}NOS$	5,12	5,38
entadecyl-	154—156	(0,1)	96	B	111,5	$C_{16}H_{33}NOS$	4,87	4,72
exadecyl-	163—166	(0,1)	100	B	111,5	$C_{17}H_{35}NOS$	4,64	4,87
R · $(SCN)_2$			R · $(S \cdot CO \cdot NH_2)_2$ aus R · $(SCN)_2$					
Tri-ethylen	129—130	(0,05)	70	N	176,5[21]	$C_5H_{10}N_2O_2S_2$	14,4	13,7
Tetra-ethylen-	202—204	(11)	85	N	208	$C_6H_{12}N_2O_2S_2$	13,5	13,3
Penta-ethylen-	210—211,5	(2)	85	T	157,5	$C_7H_{14}N_2O_2S_2$[22]	12,6	11,7

[7] *T. B. Johnson* und *I. B. Douglass*, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 2548 (1939).
[8] *F. B. Dains* und *O. A. Krober*, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 1830 (1939).
[9] Alle Thiocyansäureester (außer Methyl- und Äthylrhodanid) wurden us 1 Mol Alkylbromid und 1,5 Mol Kaliumrhodanid in siedendem Alkohol

(Fortsetzung der folgenden Fußnoten auf S. 316.)

Experimenteller Teil.

Herstellung primärer und sekundärer Monothiocarbamidsäure-S-alkyl-ester.

a) Äthylthiocarbamat (VII) aus Äthylrhodanid (VIII). In 10 ccm 95%ige Schwefelsäure werden bei 0° unter Schütteln langsam 2 g VIII eingetropft. Durch Kühlung mit einem Eis-Kochsalz-Gemisch läßt sich ein Temperaturanstieg über 0° vermeiden. Die Reaktion verläuft exotherm; das Reaktionsgemisch selbst ist farblos und homogen. Nach 20stünd. Stehen wird das bei 0° verschlossen aufbewahrte Reaktionsgemisch auf etwa 50 g fein zerstoßenes Eis gegossen. Das hierbei ausfallende VII (0,5 g) wird abfiltriert, mit wenig Eiswasser gewaschen und auf einer Tonplatte getrocknet. Durch Ausäthern des Filtrats läßt sich weiteres VII gewinnen. VII wurde 2mal aus Benzol umkristallisiert (Tabelle 1).

In entsprechender Weise erfolgte die Herstellung der VII-Homologen bis zum n-Dodecylthiocarbamat. Nur bei der Herstellung von Methylthiocarbamat[24] wurde das Filtrat ebenfalls ausgeäthert; n-Propylthiocarbamat ist bereits praktisch wasserunlöslich.

b) n-Tetradecylthiocarbamat (IX) aus Myristylrhodanid (X). 5 g X werden langsam unter Eiskühlung in 20 ccm 95%ige Schwefelsäure eingetropft. Beim Eintragen in die eisgekühlte Säure erstarrt das bei 9,0 bis 10,5° schmelzende X zu einer wachsartigen Masse. Durch Schütteln oder Rühren unter Kühlung wurde nach $^1/_2$ Std. Homogenität des Gemisches erreicht. Eine Beschleunigung des Lösens durch Erhöhung der Temp. auf über 0° ist auf jeden Fall zu vermeiden, da sonst Zersetzung auftritt. Nach 25 Stdn. wird auf Eis gegossen und wie üblich aufgearbeitet.

Monothiocarbamidsäure-S-n-pentadecyl- und -n-hexadecyl-ester lassen sich entsprechend gewinnen. Das Lösen des Pentadecyl- und Cetyl-rhodanids in konz. Schwefelsäure bereitete ebenfalls Schwierigkeiten. Das Verhalten von Rhodaniden höherer C-Zahl haben wir erst in einigen Fällen untersucht.

in einer Ausbeute von 70 bis 90% gewonnen. Um besonders reine Produkte zu erhalten, wurde mehrmals fraktioniert destilliert.

[10] Alle Schmelz- und Siedepunkte (mm) sind nicht korrigiert.

[11] Die Ausbeuteangaben beziehen sich auf das Rohprodukt.

[12] B = Benzol; T = Toluol; N = Nitrobenzol.

[13] 107° nach *H. L. Wheeler* und *B. Barnes*, J. Amer. Chem. Soc. **22**, 146 (1899).

[14] 104° nach *A. Knorr*, Ber. dtsch. chem. Ges. **49**, 1738 (1916).

[15] 91° nach *C. Battegay* und *R. Krebs*, C. r. acad. sci. Paris, **206**, 920 (1938).

[16] 125°, l. c., Fußnote 13.

[17] 102 bis 103°, l. c., Fußnote 13.

[18] 112 bis 113°, l. c., Fußnote 13.

[19] Bisher nicht beschrieben.

[20] 110 bis 112° nach *B. Weibull*, Ark. Kemi, Ser. A **25**, Nr. 9 (1947).

[21] 177 bis 179° nach *H. L. Wheeler* und *T. B. Johnson*, J. Amer. Chem. Soc. **24**, 204 (1900).

[22] Aus viel Toluol umkristallisiert; wegen der geringen Löslichkeit nicht völlig analysenrein.

[23] Vgl. auch *R. Riemschneider*, Chim. e Ind. **33**, 353 (1952).

[24] *R. Riemschneider*, Z. Naturforsch. **7** b, 277 (1952).

Sie ließen sich mit Hilfe der Schwefelsäuremethode nur schlecht in die zugehörigen Thiocarbamate überführen.

c) Isopropylthiocarbamat (XI) aus Isopropylrhodanid (XII). Zu 10 ccm 95%iger Schwefelsäure werden unter Kühlung bei 0° nach und nach 2 g XII gegeben. Nach 14stünd. Stehen bei 0° wird in der üblichen Weise aufgearbeitet. Die Ausbeute an XI ist relativ gering (Tabelle 1).

Herstellung von Bis-monothiocarbamidsäure-S,S'-estern.

Beispiel: Trimethylen-1,3-bis-thiocarbamat (XIII) aus Trimethylen-1,3-dirhodanid (XIV). In 10 ccm konz. Schwefelsäure werden unter Schütteln bei 0° langsam 2 g XIV eingetropft. 25stünd. Stehen bei 0°, Eingießen in Eis, Abfiltrieren, Trocknen auf einer Tonplatte und 2maliges Umkristallisieren aus Nitrobenzol führte zu reinem XIII.

Analog wurden Bis-monothiocarbamidsäure-S,S'-tetramethylen- und -pentamethylen-ester hergestellt.

Herstellung hydroaromatischer Monothiocarbamidsäure-S-ester.

Beispiel: Cyclopentylthiocarbamat (XV) aus Cyclopentylrhodanid (XVI). 5 g XVI werden tropfenweise unter Kühlung in 20 ccm 95%ige Schwefelsäure eingetragen. Durch Kühlung wird ein Temperaturanstieg über — 5° verhindert. 15stünd. Reaktionsdauer und übliche Aufarbeitung führten zu XV.

Zur Herstellung des bisher unbekannten XVI wurde wie folgt verfahren: 51 g Bromcyclopentan vom Sdp. 137 bis 139° werden in eine siedend heiße Lösung von 50 g KSCN in 75 ccm Alkohol getropft. Nach 2stünd. Kochen und Erkalten wird vom ausgeschiedenen KBr abfiltriert, mit Äther nachgewaschen und das Filtrat mit viel Wasser verdünnt. Die ätherische Schicht wird abgetrennt und mit Wasser gewaschen, bis in der Waschflüssigkeit mit $FeCl_3$ kein Rhodanid mehr nachweisbar ist. Die Ätherlösung wird mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers gingen bei 17 mm zwischen 96 und 97° 29 g XVI über. XVI ist eine farblose, unangenehm riechende Flüssigkeit. Ausbeute 69% d. Th.

XVI = C_6H_9NS (127). Ber. C 56,7, H 7,13, N 11,0.
Gef. C 57,1, H 6,99, N 10,8.

Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf Phenacylrhodanid (IV).

2 g IV vom Schmp. 74° werden unter Eiskühlung in 10 ccm konz. Schwefelsäure eingetragen. Die Reaktion verläuft stark exotherm. Es wird 40 Stdn. bei 0° aufbewahrt und auf Eis gegossen. Hierbei fallen grüne Flocken aus, die sich aus einem Benzol-Toluol-Gemisch (1 : 1) umkristallisieren lassen. Das entstandene 2-Oxy-4-phenyl-thiazol (V) löst sich in Natronlauge und Ammoniak. Ausbeute 1,9 g. V schmilzt bei 206°.

V = C_9H_7NOS (177). Ber. S 18,1, N 7,90. Gef. S 18,7, N 7,57.

Herstellung des β-Phenyl-äthylrhodanids (XVII).

46 g β-Phenyl-äthylbromid vom Sdp. 93° (12 mm) werden in eine siedende Lösung von 36 g KSCN in 75 ccm Alkohol getropft. Nach 2stünd. Kochen und Erkalten wird vom ausgefallenen KBr abfiltriert und mit Äther nachgewaschen. Zusatz von Wasser zum Filtrat bewirkte Abscheidung einer rotgefärbten Schicht, die nach Trocknen und Abdestillieren des Äthers

im Vak. destilliert wurde. Bei 18 mm gingen zwischen 156 und 157° 25 g β-Phenyl-äthylrhodanid (XVII) über. Ausbeute 62% d. Th.

XVII = C_9H_9NS (163). Ber. C 66,2, H 5,53, N 8,58.
Gef. C 66,8, H 5,47, N 9,32.

Über die im Rahmen dieser Arbeit angestellten Versuche zur Gewinnung der bisher unbekannten Selenocarbamate $R \cdot SeCONH_2$ wird später berichtet werden.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sei für die Förderung der vorliegenden Arbeit bestens gedankt.

Polymerisationsverzögerung beim Acrylsäuremethylester und die Gesetzmäßigkeiten der Verzögerung durch Chinone.

Von

J. W. Breitenbach und A. Fally.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 17. Jan. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 29. Jan. 1953.)

Die Einwirkung von 19 verschiedenen Chinonen auf die durch Benzoylperoxyd angeregte Polymerisation des Acrylsäuremethylesters (Polymerisationsverzögerung) wird untersucht, sowie die Kettenübertragung durch Tetrabromkohlenstoff. Bei einigen Versuchen diente α-Azoisobuttersäurenitril als Startsubstanz. Gemessen wurden Polymerisationsgeschwindigkeit und Grundviskosität (Viskositätszahl) der Polymerisate.

Eine strenge Beziehung der Wirksamkeit der Chinone zu ihrem Redoxpotential gilt nur bei den methylsubstituierten p-Benzochinonen; diesen schließen sich Thymochinon, α-Naphthochinon und 2,3-Dichlornaphthochinon an. Die physikalische Bedeutung dieser Beziehung und der Abweichungen bei den anderen Chinonen wird diskutiert. Die Abhängigkeit der Grundviskosität der Polymerisate von der Polymerisationsgeschwindigkeit für die verschiedenen Chinone stimmt in erster Näherung mit einem einfachen Verzögerungsmechanismus überein.

Unter den Monovinylverbindungen, die zur Bildung hochmolekularer Polymerisate durch Radikalkettenpolymerisation fähig sind, ragen Acrylsäuremethyl- und -äthylester durch ihre extrem große Polymerisationsfähigkeit hervor. Diese äußert sich einmal darin, daß diese Stoffe — bei gleicher Geschwindigkeit der radikalliefernden Reaktion — eine größere Polymerisationsgeschwindigkeit zeigen als andere Monovinylverbindungen (Tabelle 1) und daß sie, wie wir für Acrylsäuremethylester schon berichtet haben, so langkettige Polymerisate liefern, daß es unter

geeigneten Bedingungen sogar zur Bildung unlöslicher inhomogener Polymerisate kommt[1].

Tabelle 1. Anfangsgeschwindigkeit der Polymerisation verschiedener Monomerer bei 20° C mit $1 \cdot 10^{-4}$ Molen Benzoylperoxyd auf 1 Mol Monomeres.

	Styrol	Vinylchlorid	Methylmethacrylat	Äthylacrylat[2]	Methylacrylat
%/Std. . . .	0,005	0,03	0,04	0,2	0,4

Beide Erscheinungen, nämlich die extrem große Polymerisationsgeschwindigkeit, die, zusammen mit der auch hier auftretenden Geschwindigkeitssteigerung bei größerem Polymerisationsumsatz, zu einem instationären Reaktionsverlauf führt, und das Auftreten unlöslicher Polymerisate verursachen Schwierigkeiten in der praktischen Ausführung der Polymerisation und machen auch eine theoretische Behandlung der Kinetik des Prozesses schwierig.

Es ist bekannt, daß man durch Polymerisation in Lösung auch beim Acrylsäuremethylester sowohl die Geschwindigkeit der Polymerisation als auch den mittleren Polymerisationsgrad der Polymerisate herabsetzen kann.

Wir beschäftigen uns hier damit, das gleiche Ziel für den *unverdünnten* Acrylsäuremethylester zu erreichen. Es kommt dafür vor allem die Anwendung geeigneter Polymerisationsverzögerer in Frage. Gerade die extreme Polymerisationsfähigkeit des Acrylsäuremethylesters läßt die Anwendung sehr wirksamer Verzögerer als möglich erscheinen, die eben wegen ihrer großen Wirksamkeit etwa beim Styrol nicht mehr quantitativ auf die Geschwindigkeit der durch sie eingeführten Abbruchsreaktion mit der wachsenden Kette untersucht werden können. Man kann also eine Erweiterung unserer Kenntnis der Verzögerungskinetik erwarten. Daneben haben wir auch einige Versuche über Kettenübertragung ausgeführt, da man damit, im Idealfall, bei gleichbleibender Polymerisationsgeschwindigkeit eine gesetzmäßige Abstufung des mittleren Polymerisationsgrades erhalten sollte.

1. Substanzen; Versuchsmethodik.

Es wurde ein besonders reiner *Acrylsäuremethylester* der Firma Röhm und Haas, Darmstadt[3], und ein technisches Produkt von Eastman Kodak

[1] *J. W. Breitenbach* und *A. Fally*, Mh. Chem. 82, 1118 (1951).

[2] Nach $3^1/_2$stündiger Polymerisationsdauer ist ein unlösliches Polymerisat entstanden, das inhomogene Anteile enthält.

[3] Wir danken der Chemischen Fabrik Röhm und Haas, Darmstadt besonders Herrn Dr. *E. Trommsdorff*, für die Überlassung dieses Präparats

Company verwendet. Der Ester wurde vor seiner Verwendung zweimal im Stickstoffstrom fraktioniert destilliert. Die Brechungsindizes der verwendeten Produkte betrugen: $n_D^{20} = 1{,}4027$ (Röhm und Haas); 1,4026 (Eastman Kodak). In ihrem kinetischen Verhalten stimmten die beiden Präparate überein.

Die *Chinone* wurden zum Teil nach bekannten Vorschriften hergestellt, zum Teil in besterhältlicher Reinheit bezogen und wenn möglich, vor ihrer Verwendung unter vermindertem Druck im Stickstoffstrom sublimiert. Die Schmelzpunkte stimmten mit den Literaturangaben hinreichend überein. — Das *Benzoylperoxyd* wurde durch zweimaliges Lösen in Chloroform und Eingießen in eine 10fache Menge Methanol gereinigt. Bei der jodometrischen Titration in Essigsäureanhydrid erwies es sich als 99,2- bis 99,6%ig. — Das *α-Azoisobuttersäurenitril* wurde nach Umkristallisieren aus Alkohol analytisch auf seine Reinheit geprüft. — Der *Tetrabromkohlenstoff* (von Eastman Kodak Company) wurde aus Äthanol umkristallisiert.

Der *Polymerisationsumsatz* wurde durch *Ausfällen* des Polymeren mit der zehnfachen Menge Methanol bestimmt. Das ausgefällte Polymere war bei einer Grundviskosität größer als etwa 0,2 flockig. Bei kleinerer Grundviskosität war das Polymere weich und klebrig. In diesem Fall erfolgte die Fällung in einem Abdampfkolben; hier wurde nach dem vollständigen Absitzen des Polymeren das Methanol abdekantiert und das Polymere bei 50° C im Vak. getrocknet.

Die zur Brombestimmung verwendeten Polymeren wurden, um jede Möglichkeit einer nachträglichen Reaktion von Tetrabromkohlenstoff mit dem Polymeren zu vermeiden, ohne Zwischentrocknung durch viermaliges Lösen in Benzol und Fällen mit Methanol gereinigt. Das so gereinigte Polymere war sehr weich und nicht filtrierbar. Es wurde in Benzol gelöst, die Lösung eingefroren und im Hochvakuum das Benzol absublimiert. Das zurückbleibende Polymere war fest, porös und papierartig.

Zur Erzielung reproduzierbarer Polymerisationsgeschwindigkeiten ist *weitgehender Ausschluß* von *Sauerstoff* bei der Polymerisation notwendig, da dieser ein sehr wirksamer Inhibitor ist. Ein mit Sauerstoff bei Atmosphärendruck gesättigter Acrylsäuremethylester gab mit $2 \cdot 10^{-3}$ Molen Benzoylperoxyd/Mol Acrylsäuremethylester bei 20° keine Polymerisation durch 47 Stdn. (in einem empfindlichen Dilatometer bestimmt) und polymerisierte dann mit einer Anfangsgeschwindigkeit von 5,8%/Stdn., was für die zusätzliche Anregung durch Peroxyde spricht, die vorher in der Sauerstoffabbruchsreaktion gebildet wurden.

2. Viskositätsmessungen.

Die Polymerisate wurden durch Viskositätsmessungen in Benzollösung charakterisiert. In Tabelle 2 sind die Ergebnisse der Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit der spezifischen Viskosität für drei

Polymerisate, die den gesamten untersuchten Grundviskositätsbereich umfassen, zusammengestellt.

In allen Fällen ergibt sich in dem untersuchten Konzentrationsbereich eine lineare Abhängigkeit der reduzierten spezifischen Viskosität von der Konzentration von der Form

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k[\eta]^2 c \ ^4.$$

Tabelle 2. Viskositätsmessungen in Benzollösung.

Polymeres	Konz. c g/l	η_{sp}	η_{sp}/c
Polymerisation mit $2 \cdot 10^{-3}$ Benzoylperoxyd und $8 \cdot 10^{-3}$ Benzochinon bei 50° durch 48 Stdn.	13,79	0,479	0,0348
	9,20	0,304	0,0331
	6,89	0,222	0,0322
	5,50	0,175	0,0318
	4,59	0,144	0,0314
	3,44	0,1105	0,0322
	2,75	0,0852	0,0311
	2,29	0,0708	0,0308
	0		0,030
Polymerisation mit $4 \cdot 10^{-3}$ Benzoylperoxyd und $1 \cdot 10^{-3}$ Benzochinon bei 50° durch 1,1 Stdn.	2,76	0,363	0,132
	1,38	0,1725	0,126
	0,92	0,117	0,127
	0,69	0,084	0,122
	0		0,119
Polymerisation mit $2 \cdot 10^{-3}$ Benzoylperoxyd bei 20° durch 0,35 Stdn.	0,322	0,615	1,915
	0,161	0,286	1,778
	0,107	0,184	1,72
	0,0805	0,136	1,69
	0		1,61

Der Grenzwert für die Konzentration Null (Grundviskosität, Viskositätszahl) $[\eta]$ kann daher bequem aus einer Viskositätsmessung erhalten werden, und zwar nach

$$[\eta] = \frac{[\eta_{sp}]}{c\,(1 + 0{,}35\,\eta_{sp})} \ ^5.$$

Einen Vergleich der Grundviskositäten eines Acrylsäuremethylesterpolymeren in verschiedenen Lösungsmitteln zeigt Tabelle 3.

---

[4] *M. L. Huggins*, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 2716 (1942).
[5] *G. V. Schulz* und *F. Blaschke*, J. prakt. Chem. **158**, 130 (1941).

Tabelle 3. Grundviskosität eines Polymethylacrylats in verschiedenen Lösungsmitteln.

	Lösungsmittel					
	Benzol	Toluol	Chloroform	Aceton	Essigsäure	Essigsäureanhydrid
$[\eta]$	0,090	0,053	0,15	0,082	0,11	0,105

3. Kettenübertragung.

Als Kettenüberträger wurde *Tetrabromkohlenstoff* verwendet, der sich für diesen Zweck schon bei der peroxydangeregten Styrolpolymerisation als brauchbar erwiesen hatte[6]. Tatsächlich ist auch hier eine gut regelbare Herabsetzung der Grundviskosität der Polymerisate erreichbar (Tabelle 4).

Tabelle 4. Polymerisation von Acrylsäuremethylester bei 20° mit $2 \cdot 10^{-3}$ Molen Benzoylperoxyd/Mol Acrylsäuremethylester.

Nr.	Mol Tetrabromkohlenstoff/Mol Acrylsäuremethylester	Polymerisations-		$[\eta]$ l/g
		dauer Stdn.	Umsatz %	
1	$0{,}5 \cdot 10^{-3}$	0,5	1,71	0,17
2	$0{,}5 \cdot 10^{-3}$	1	3,38	0,16
3	$2 \cdot 10^{-3}$	2	7,99	0,065
4	$8 \cdot 10^{-3}$	3,5	15,0	0,028

Es ist, entsprechend der Übertragungsfunktion des Tetrabromkohlenstoffes, auch nur ein sehr geringer Einfluß auf die Polymerisationsgeschwindigkeit vorhanden. Infolge der geringen Kettenlänge der Polymerisate und der daraus folgenden verhältnismäßig geringen Viskositätszunahme nimmt auch bei großen Umsätzen die Polymerisationsgeschwindigkeit nicht merklich zu.

Bei höheren Polymerisationstemperaturen ist die Wirkung des Tetrabromkohlenstoffs völlig analog.

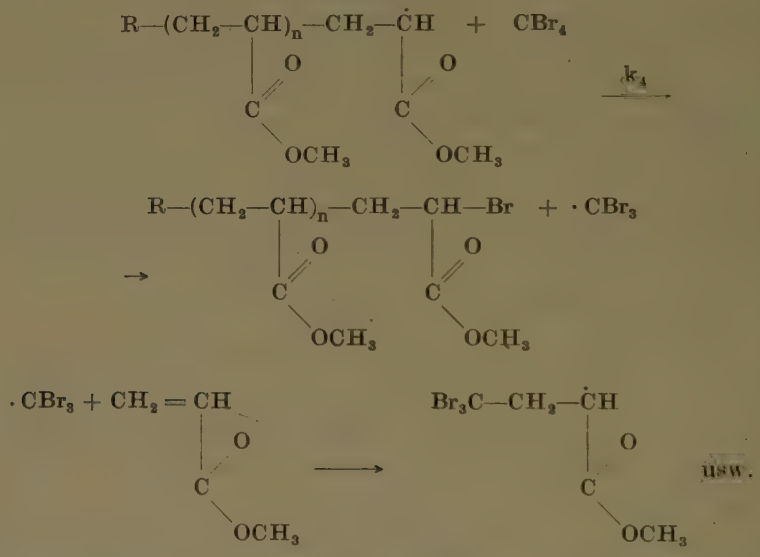
Tabelle 5. Polymerisation des Acrylsäuremethylesters mit $2 \cdot 10^{-3}$ Molen Benzoylperoxyd und $0{,}5 \cdot 10^{-3}$ Molen Tetrabromkohlenstoff/Mol Acrylsäuremethylester.

Nr.	Polymerisations-			$[\eta]$ l/g
	Temperatur ° C	Dauer Stdn.	Umsatz %	
5	30	0,75	6,4	0,14
6	50	0,167	0,12	0,12

[6] *J. W. Breitenbach* und *H. Karlinger*, Mh. Chem. **82**, 245 (1951).

Es sei betont, daß z. B. bei 50° mit $2 \cdot 10^{-3}$ Molen Benzoylperoxyd ohne Zusatz von Tetrabromkohlenstoff schon nach kurzer Reaktionsdauer eine sehr starke Geschwindigkeitszunahme auftritt; obwohl die Anfangsgeschwindigkeit wenig beeinflußt wird, wird also indirekt, durch die weitgehende Unterdrückung des sonst vorhandenen Viskositätseffektes, eine Regulierung der Polymerisationsgeschwindigkeit erreicht.

Die Reaktionsfolge, die durch Tetrabromkohlenstoff in die Polymerisation eingeführt wird, ist im wesentlichen



Dementsprechend enthalten die Polymerisate chemisch gebundenes Brom. Der Bromgehalt der beiden kurzkettigen Polymerisate aus Tabelle 4 beträgt

für Nr. 3 0,34%, 0,36%,
„ „ 4 1,03%, 0,87%.

Die Annahme, daß keine Nebenreaktionen auftreten — was bei der niedrigen Polymerisationstemperatur plausibel ist — und daß daher rund 4 Atome Brom in einer Molekel enthalten sind, ergibt als mittleren Polymerisationsgrad für Nr. 3 etwa 800, für Nr. 4 etwa 300. Aus diesen Zahlen erhält man mit $\frac{1}{\overline{P}} = \frac{k_4\, c_{TBK}}{k_2\, c_M}$ (k_2: Geschwindigkeitskonstante der Wachstumsreaktion, c_{TBK}: Konzentration des Tetrabromkohlenstoffs, c_M: Konzentration des Monomeren) für die Übertragungskonstante des Tetrabromkohlenstoffs $C_{TBK} \equiv \frac{k_4}{k_2}$ im Mittel etwa $C_{TBK} = 0{,}5$. Aus

den Tabellen 4 und 5 sieht man, daß C_{TBK} mit steigender Temperatur zunimmt; die Aktivierungsenergie der Übertragungsreaktion ist größer als die der Wachstumsreaktion.

4. Polymerisationsverzögerung durch Benzochinon.

Es wurden verschiedene Chinone untersucht, da sich schon bei den Untersuchungen an Styrol ergeben hatte, daß hier eine planmäßige Abstufung der Wirksamkeit möglich ist; diese geht im allgemeinen dem Redoxpotential der Chinone parallel[7]. Die typischen Eigenschaften eines Polymerisationsverzögerers zeigen Versuche am Grundkörper dieser Verbindungsklasse, dem p-Benzochinon.

Tabelle 6. Polymerisation des Acrylsäuremethylesters mit $2 \cdot 10^{-3}$ Molen Benzoylperoxyd/Mol Acrylsäuremethylester und mit Benzochinon.

Benzochinon Mole/Mol Acrylsäuremethylester	Polymerisations-			$[\eta]$ l/g
	temperatur ° C	dauer Stdn.	umsatz %	
$0{,}50 \cdot 10^{-3}$	20	16	0,79	0,26
	40	3	2,76	0,24
	50	1	3,52	0,23
	60	1	15,4	0,22
$2{,}00 \cdot 10^{-3}$	40	12,2	2,84	0,11
	50	4	3,59	0,095
	60	3,05	10,5	0,089

Wie man aus Tabelle 6 sehen kann, ist die Herabsetzung der Polymerisationsgeschwindigkeit mit guter Näherung der Benzochinonkonzentration proportional.

Ein Vergleich der $[\eta]$-Werte von Tabellen 4, 5 und 6 zeigt, daß Benzochinon etwas langsamer mit der wachsenden Acrylsäuremethylester-Kette reagiert als Tetrabromkohlenstoff, und zwar etwa 2- bis 3mal so langsam.

5. Redoxpotentiale.

Wie schon oben erwähnt, wird man im allgemeinen erwarten können, daß Chinone mit höherem Redoxpotential wirksamere, solche mit kleinerem Potential weniger wirksame Verzögerer sind als Benzochinon. Allerdings bereitet eine streng quantitative Klassifizierung nach dem Potential Schwierigkeiten, da bei einigen Chinonen ein sehr ausgeprägter Einfluß des Lösungsmittels auf das Potential vorhanden ist. Wir geben

[7] *J. W. Breitenbach* und *H. L. Breitenbach*, Z. physik. Chem., Abt. A **190**, 361 (1942).

in Tabelle 7 eine Übersicht über die in der Literatur vorhandenen Potentiale (in mV) der von uns verwendeten Substanzen, bezogen auf das Potential des Benzochinons im gleichen Lösungsmittel als Nullpotential.

Die angegebenen Zahlen sind für Potentiale in homogener Phase (Spalten 3, 4, 5, 6 und 8) ein Maß für die Lage des Gleichgewichtes: Substituiertes Chinon (S. C.) + Benzohydrochinon (H) $\rightleftarrows$ Substituiertes Hydrochinon (S. H.) + Benzochinon (C.)

in dem betreffenden Lösungsmittel. Der Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten K

$$K = \frac{c_C \cdot c_{S.H.}}{c_{S.C.} \cdot c_H}$$

ist gegeben durch

$$\log K = \text{mV} \cdot 3{,}38 \cdot 10^{-2} \quad \text{(bei 25° C)},$$

wo mV die Potentiale von Tabelle 7 mit dem dort angegebenen Vorzeichen sind.

Unter „fest" sind zum Vergleiche die von *Conant* und *Fieser*[8] aus Messungen an gesättigten Lösungen bestimmten Potentiale für festes Chinon und Hydrochinon angegeben; unter „gasförmig" die daraus von *Conant*[11] mittels der Sublimationsdrucke für die Gasphase berechneten Potentiale.

Natürlich wäre für unseren Zweck die Lage dieser Gleichgewichte in Acrylsäuremethylester als Lösungsmittel maßgebend. Indem wir uns auf ein mittleres Potential aus den in Tabelle 7 angeführten Zahlen für die verschiedenen Lösungsmittel beziehen, erhalten alle quantitativen Schlüsse eine gewisse Unsicherheit. Die prinzipiellen Folgerungen werden aber dadurch kaum beeinflußt.

6. Verzögerung durch Chinone mit höherem Redoxpotential als Benzochinon.

In Tabelle 8 sind die Ergebnisse mit den Chinonen 1 bis 5 der Tabelle 7 angegeben.

Tabelle 8. Polymerisation des Acrylsäuremethylesters bei 50° und mit $2 \cdot 10^{-3}$ Molen Benzoylperoxyd bzw. $0{,}5 \cdot 10^{-3}$ Molen Verzögerer/Mol Acrylsäuremethylester.

Nr.	Chinon	Polymerisations-		$[\eta]/a$	a_2'
		dauer Stdn.	umsatz %		
1	2,6-Dichlorchinon	1	0,09	0,022	39
2	2,5-Dichlorchinon	1	0,47	0,035	7,6
3	Monochlorchinon	1	0,86	0,062	4,2
4	Chloranil	1	1,3	0,12	2,9
5	Bromanil	1	1,5	0,11	2,3

Tabelle 7. Redoxpotentiale von Chinonen in verschiedenen Lösungsmitteln.

Nr.		mV bei 25°					
		Wasser	Alkohol	Essigsäure	Benzol	fest	gasförmig
1	2,6-Dichlorbenzochinon	+ 23[8]	+ 37[8]	+ 33[9]	+ 29[10]	+ 17[8]	+ 66[11]
2	2,5-Dichlorbenzochinon	+ 22[8]	+ 26[8]	+ 32[9]	+ 35[10]	+ 8[8]	
3	Monochlorbenzochinon	+ 14[12]	+ 25[12]	+ 16[9]	+ 23[10]	— 3[8]	+ 41[11]
4	Chloranil (Tetrachlorbenzochinon-1,4)		— 12[8]	+ 14[9]	+ 31[10]	— 17[8]	+ 87[11]
5	Bromanil (Tetrabrombenzochinon-1,4)				+ 35[10]		
6	Benzochinon	0	0	0	0	0	0
7	Toluchinon	— 55[12]	— 55[12]	— 54,5[9]	— 58[13]	— 58[8]	
8	β-Naphthochinon (Naphthochinon-1,2)	—151[12]	—120[14]		— 73[13]		
9	p-Xylochinon	—109[8]	—111[8]	—114[9]	—107[13]	— 99[8]	— 84[11]
10	Thymochinon	—111[8]	—122[8]	—114[9]	—114[13]	—102[8]	
11	2,6-Dimethoxybenzochinon		—181[15]		— 99[13]		
12	α-Naphthochinon (Naphthochinon-1,4)		—212[16]	—230[9]			
13	2,3-Dichlornaphthochinon-1,4		—213[15]				
14	9,10-Phenanthrenchinon	—257[17]	—240[17]				
15	Durochinon (Tetramethylbenzochinon-1,4)		—245[8]	—237[9]		—201[8]	
16	5,6-Chrysenchinon		—246[18]				
17	Chloranilsäure (2,5-Dioxy-3,6-dichlorbenzochinon)	—279[15]		—246[9]			
18	Lawson (2-Oxy-naphthochinon-1,4)		—359[15]				

[8] *J. B. Conant* und *L. F. Fieser*, J. Amer. Chem. Soc. **45**, 2194 (1923).
[9] *O. Dimroth*, Angew. Chem. **46**, 571 (1933) und unveröffentlichte Ergebnisse von *O. Dimroth*.
[10] *W. H. Hunter* und *D. E. Kvalnes*, J. Amer. Chem. Soc. **54**, 2869 (1932).
[11] *J. B. Conant*, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 293 (1927).
[12] *J. B. Conant* und *L. F. Fieser*, J. Amer. Chem. Soc. **44**, 2480 (1922).
[13] *D. E. Kvalnes*, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 670 (1934).
[14] *L. F. Fieser* und *M. A. Peters*, J. Amer. Chem. Soc. **53**, 793 (1931).
[15] *J. B. Conant* und *L. F. Fieser*, J. Amer. Chem. Soc. **46**, 1858 (1924).
[16] *L. F. Fieser*, J. Amer. chem. Soc. **57**, 491 (1935). [17] *L. F. Fieser*, J. Amer. Chem. Soc. **51**, 310 (1929).
[18] *L. F. Fieser* und *E. M. Dietz*, J. Amer. Chem. Soc. **53**, 1128 (1931).

Tatsächlich sind alle diese Stoffe stärker wirksame Verzögerer als Benzochinon, sowohl in bezug auf Herabsetzung der Polymerisationsgeschwindigkeit als auch der Grundviskosität der Polymerisate. Als Maß für diese Wirksamkeit sind in der letzten Spalte die aus den Polymerisationsgeschwindigkeiten berechneten Verhältnisse a_3' der Geschwindigkeitskonstanten der Abbruchsreaktion mit dem jeweiligen Chinon k_3' zu der mit Benzochinon $k'_{3,B}$ angegeben[19]. Nach

$$v_2 = k_2 c_{RK} c_M = \frac{k_2}{k_3'} \frac{v_1 c_M}{c_C}$$

ist

$$a_3' = \frac{k_3'}{k_{3\,B}'} = \frac{v_{2\,B}}{v_2}$$

v_2 Polymerisationsgeschwindigkeit (identisch mit Wachstumsgeschwindigkeit);
k_2 Geschwindigkeitskonstante der Wachstumsreaktion;
c_{RK} stationäre Konzentration der Radikalketten;
c_M Konzentration des Monomeren;
c_C Konzentration des Chinons;
$v_{2,B}$ Polymerisationsgeschwindigkeit bei Gegenwart von Benzochinon unter der Voraussetzung, daß die Startgeschwindigkeit v_1 unabhängig vom zugesetzten Chinon ist. Bei den kleinen Polymerisationsumsätzen ist der Umsatz der Polymerisationsdauer proportional.

Nach allem, was man über die Reaktion zwischen Chinonen und freien Radikalen weiß[20, 21, 22, 23], ist es ziemlich sicher, daß die Chinonabbruchsreaktion grundsätzlich in zwei Schritten verläuft. Der erste ist die Reaktion einer wachsenden Kette mit dem Chinon unter Bildung eines Semichinonradikals; der zweite die Reaktion des Semichinonradikals mit einer weiteren wachsenden Kette. Die erste Reaktion (Geschwindigkeitskonstante k_3') ist die geschwindigkeitsbestimmende. Die oben benützte einfache Formulierung ergibt sich, wenn die thermische Abbruchsreaktion zwischen zwei wachsenden Ketten (Geschwindigkeitskonstante k_3) so langsam ist, daß man sie neben der Chinonabbruchsreaktion vernachlässigen kann.

Bei der Verzögerung der Polymerisation des Styrols mit Chloranil wurden unter geeigneten Bedingungen stark chlorhältige Polymerisate erhalten, die sich als Styrol-Chloranil-Mischpolymerisate herausstellten[24].

[19] Bezüglich des kinetischen Formalismus vgl. z. B. *J. W. Breitenbach*, Österr. Chem.-Ztg. **52**, 222 (1951).
[20] *A. Sippel*, Dissertation Würzburg (1931).
[21] *J. W. Breitenbach* und *W. Schulz*, Mh. Chem. **80**, 463 (1950).
[22] *A. F. Bickel* und *W. A. Waters*, J. Chem. Soc. London **1950**, 1764.
[23] *J. W. Breitenbach* und *H. Karlinger*, Mh. Chem. **82**, 304 (1951).
[24] *J. W. Breitenbach* und *A. J. Renner*, Canad. J. Res., Sect. B **28**, 507 (1950).

Unter analogen Bedingungen hergestellte Acrylesterpolymerisate waren im Gegensatz dazu praktisch chlorfrei. Zwischen Acrylsäuremethylester und Chloranil tritt keine Mischpolymerisation ein.

7. Verzögerung durch Chinon mit niedrigerem Potential.

Während die Chinone mit hohem Redoxpotential sich erwartungsgemäß verhalten, treten bei den allerdings in größerer Anzahl untersuchten Chinonen mit kleinerem Redoxpotential auch beträchtliche Abweichungen auf. In Tabelle 9 stellen wir die Ergebnisse zusammen, wobei die Chinone nach abnehmender Wirksamkeit angeordnet sind.

Tabelle 9. Polymerisation des Acrylsäuremethylesters bei 50° mit $2 \cdot 10^{-3}$ Molen Benzoylperoxyd und $0{,}5 \cdot 10^{-3}$ Molen Chinon/Mol Acrylsäuremethylester.

Nr.		Polymerisations-		$[\eta]$ l/g	a_3'
		dauer Stdn.	umsatz %		
18	Lawson	4	2,36	0,038	6,1
11	2,6-Dimethoxychinon	1	0,88	0,074	4,1
8	β-Naphthochinon	3	4,37	0,12	2,5
19	Trichlormethylchinon	0,5	2,03	0,19	0,95
7	Toluchinon	0,3	1,61	0,24	0,67
10	Thymochinon	0,3	1,90	0,29	0,56
16	Chrysenchinon	0,4	2,91	0,29	0,49
17	Chloranilsäure	0,25	2,32	0,33	0,40
9	p-Xylochinon	0,5	4,66	0,44	0,36
13	2,3-Dichlornaphthochinon	0,167	3,1	0,40	0,19

Das Herausfallen des β-Naphthochinons aus der Potentialreihe als eines ortho-Chinons ist verständlich, da nach *O. Dimroth* o-Chinone allgemein eine größere Reaktionsfähigkeit besitzen als p-Chinone gleichen Potentials; die große Reaktionsfähigkeit des Lawsons (2-Oxynaphthochinon-1,4) wird wohl durch die orthoständige Oxygruppe bedingt sein. Für die große Reaktionsfähigkeit des 2,6-Dimethoxybenzochinons haben wir bis jetzt keine Erklärung. Das Trichlormethylchinon, dessen Potential zwar nicht gemessen ist, aber wahrscheinlich zwischen dem des Benzochinons und Toluchinons liegen wird, ordnet sich dagegen gut in die Potentialreihe ein.

Durochinon ist so wenig wirksam, daß unter den Bedingungen von Tabelle 9 keine stationäre Polymerisation erfolgt. Mit einer höheren Chinonkonzentration ($2 \cdot 10^{-3}$ Mole/Mol Acrylsäuremethylester) werden nach 1 Std. 6,2% Polymeres mit $[\eta] = 0{,}28$ l/g erhalten. Mit dem entsprechenden Geschwindigkeitswert für die Benzochinonverzögerung aus Tabelle 6 ergibt sich $a_3' = 0{,}145$. Noch weniger wirksam sind

α-Naphthochinon und Phenanthrenchinon. Um quantitative Angaben machen zu können, wurden mit diesen beiden Stoffen und dem wenigst wirksamen der Tabelle 7, dem 2,3-Dichlornaphthochinon, Versuche mit $5 \cdot 10^{-3}$ Molen Chinon/Mol Acrylsäuremethylester bei 30° durchgeführt.

Tabelle 10. Polymerisation des Acrylsäuremethylesters bei 30° mit $2 \cdot 10^{-3}$ Molen Benzoylperoxyd und $5 \cdot 10^{-3}$ Molen Chinon/Mol Acrylsäuremethylester.

Chinon	Polymerisations-		$[\eta]$ l/g	a_3'
	dauer Stdn.	umsatz %		
2,3-Dichlornaphthochinon-1,4	19,5	3,98	0,20	0,19
Naphthochinon-1,4.....	1	0,302	0,19	0,13
Phenanthrenchinon	1,25	2,06	0,33	0,023

Die a_3'-Werte aus Tabelle 10 machen keinen Anspruch auf besondere Exaktheit, da bei diesen schwachen Verzögerern die Geschwindigkeit der thermischen Abbruchsreaktion nicht mehr vernachlässigt werden dürfte. Man sieht jedenfalls, daß man mit den hier untersuchten Chinonen die Polymerisationsgeschwindigkeit des Acrylsäuremethylesters innerhalb sehr weiter Grenzen variieren kann.

8. α-Azoisobuttersäurenitril als Radikalquelle.

Natürlich ist die Chinonverzögerung nicht auf Anregung mit Benzoylperoxyd beschränkt. Tabelle 11 enthält die Ergebnisse einiger Versuche, die mit α-Azoisobuttersäurenitril als Anreger und Toluchinon als Verzögerer durchgeführt wurden.

Tabelle 11. Polymerisation des Acrylsäuremethylesters bei Gegenwart von α-Azoisobuttersäurenitril (AIBN) und Toluchinon.

AIBN Mole/Mol Acrylsäure Methylester	Toluchinon Mole/Mol Acrylsäure Methylester	Polymerisations-			$[\eta]$ l/g
		Temp. ° C	Dauer Stdn.	Umsatz %	
$2 \cdot 10^{-3}$	$0{,}5 \cdot 10^{-3}$	50	0,25	2,23	0,25
		30	2,5	1,14	0,26
$0{,}5 \cdot 10^{-3}$	$0{,}5 \cdot 10^{-3}$	50	1	2,3	0,23
		30	13	1,13	0,21
$0{,}5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	50	3	1,71	0,083
		30	48	0,96	0,076

Man erkennt, daß auch hier die Polymerisationsgeschwindigkeit der Chinonkonzentration umgekehrt proportional geht. Anderseits sieht man auch, daß die Polymerisationsgeschwindigkeit der Anregerkonzen-

tration proportional ist; eine solche Abhängigkeit ist zu erwarten, sobald an die Stelle der thermischen Abbruchsreaktion (2. Ordnung in bezug auf die wachsenden Ketten) die Chinonabbruchsreaktion (1. Ordnung in bezug auf die wachsenden Ketten) tritt.

9. Verzögererwirkung und Redoxpotential.

Um den Zusammenhang zwischen den Größen a_3' und den Redoxpotentialen quantitativ zu übersehen, betrachten wir im Anschluß an *O. Dimroth* die Abhängigkeit von $\log a_3'$ vom Redoxpotential, was gleichbedeutend mit der Abhängigkeit der freien Standard-Aktivierungsenthalpie der Chinonabbruchsreaktion (bezogen auf die der Benzochinonabbruchsreaktion) von der freien Standard-Reaktionsenthalpie der Chinon-Benzohydrochinon-Reaktion ist (Abb. 1).

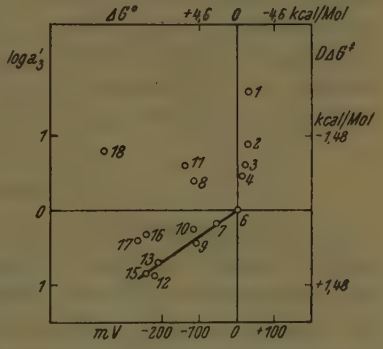


Abb. 1. Abhängigkeit von $\log a_3'$ (Differenz der freien Standard-Aktivierungsenthalpien $\Delta\Delta G$) vom Redoxpotential (freie Standard-Reaktionsenthalpien). Die Zahlen sind die Nummern der Chinone aus Tabelle 7.

Eine streng lineare Abhängigkeit ist bei den Methylsubstitutionsprodukten des p-Benzochinons vorhanden; das stimmt sehr gut mit den bei der Verzögerung der thermischen Styrolpolymerisation angetroffenen Verhältnissen überein. Thymochinon, α-Naphthochinon und 2,3-Dichlornaphthochinon passen sich einigermaßen dieser Abhängigkeit an. Bei den halogensubstituierten Chinonen ist eine viel stärkere Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Potential vorhanden. Besonders das 2,6-Dichlorchinon liegt in seiner Wirksamkeit extrem hoch. Andeutungen für seine Sonderstellung finden sich auch schon bei den von *Dimroth* untersuchten Chinonreaktionen.

Zu den schon oben erwähnten Abweichungen in Richtung auf zu hohe Reaktionsfähigkeit kommen noch Chrysenchinon und Chloranilsäure, während Phenanthrenchinon in seiner Wirksamkeit unerwartet tief liegt, und zwar als einziges der untersuchten Chinone wesentlich tiefer, als seinem Potential entspricht.

Im Grunde sind solche Abweichungen durchaus nicht verwunderlich. Erstens ist das Redoxpotential, wie schon erwähnt, ein Maß für die Triebkraft des Überganges von der Chinon- in die Hydrochinonstufe, während die Reaktion, deren Geschwindigkeit für die Verzögerungswirkung maßgebend ist, den Übergang des Chinons in ein Semichinonradikal beinhaltet. Nur wenn ein gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen dem Chinon-

Semichinonradikal-Gleichgewicht und dem Chinon-Hydrochinon-Gleichgewicht besteht, ist auch eine entsprechende Geschwindigkeits-Potential-Abhängigkeit möglich. Offenbar ist diese Voraussetzung bei den methylsubstituierten Benzochinonen besonders gut erfüllt. Dieser Gesichtspunkt ist wahrscheinlich auch für die von *Dimroth* untersuchten Dehydrierungsreaktionen der Chinone zu beachten. Zweitens ist die Tendenz zum Übergang von der chinoiden in die benzoide Struktur nicht allein maßgebend für die Geschwindigkeit, mit der das Chinon in der Abbruchsreaktion reagiert. Es kommt sicher noch der Einfluß der Elektronendichte an der C=O-Gruppe des Chinons und am radikalischen C-Atom der wachsenden Kette, also die Polaritätsunterschiede an den beiden reagierenden Gruppen, dazu. Nur für Chinone, bei denen auch dieser Einfluß einer gleichartigen Gesetzmäßigkeit unterliegt, wird man im ganzen eine Abhängigkeit, wie sie bei den methylsubstituierten Benzochinonen beobachtet wurde, als streng erfüllt erwarten dürfen.

10. Temperaturabhängigkeit.

In Zusammenhang mit den *Dimroth*schen Gedankengängen bezüglich der Gleichgewichts-Geschwindigkeitszusammenhänge ist die Temperaturabhängigkeit der Größe a_3' interessant. *Dimroth* hat nämlich die Vermutung ausgesprochen, daß die Änderung der freien Standard-Reaktionsenthalpie im wesentlichen nur zu einer Änderung der Aktivierungsenergie der Reaktion führt, während die Aktivierungsentropie (*Dimroth* diskutiert die ihr entsprechende „Aktionskonstante") ungeändert bleiben sollte. Wir haben in dieser Richtung einige orientierende Versuche ausgeführt.

Tabelle 12. Temperaturabhängigkeit von a_3'.

	a_3'		DE_A kcal	ΔG° kcal
	30° C	50° C		
2,6-Dichlorbenzochinon	58	39	— 4,0	— 1,4
Chloranil	2,6	2,7	+ 0,3	— 0,5
p-Xylochinon	0,34	0,38	+ 1,2	+ 5
2,3-Dichlornaphthochinon	0,196	0,189	— 0,3	+ 10

In den Angaben von Tabelle 12 summieren sich alle Ungenauigkeiten; sie sind daher mit Vorsicht zu diskutieren. Sie lassen aber doch einige bemerkenswerte Umstände erkennen. Unter DE_A sind die Differenzen zwischen den Aktivierungsenergien der Abbruchsreaktion mit dem jeweiligen Chinon und Benzochinon angegeben, unter ΔG° die aus den Redoxpotentialen berechneten freien Standard-Reaktionsenthalpien des entsprechenden Chinon-Benzohydrochinon-Gleichgewichtes. Das 2,6-Dichlorchinon, als weitaus wirksamstes Chinon, hat tatsächlich eine

bedeutend niedrigere Aktivierungsenergie als Benzochinon. Es stimmt die Änderung der Aktivierungsenergie, wenigstens dem Vorzeichen nach, mit der Änderung der Gleichgewichtsgröße überein; das gleiche gilt für das p-Xylochinon. Die Temperaturabhängigkeit der Redoxpotentiale ist so gering[12, 25], daß das auch einen entsprechenden Zusammenhang mit dem Wärmebedarf der Chinon-Benzohydrochinon-Reaktion bedeutet. Für Chloranil und 2,3-Dichlornaphthochinon liegen die beobachteten Unterschiede in den Aktivierungsenergien zum Benzochinon wohl noch innerhalb der Fehlergrenzen. Das würde beim Chloranil auch mit der allerdings recht unsicher bekannten Potentiallage übereinstimmen, während aber das Dichlornaphthochinon energetisch völlig herausfällt. Man sieht daraus, daß in allen Fällen eine sorgfältige kinetische Analyse notwendig ist, bevor man Gleichgewichts-Geschwindigkeitszusammenhänge in rationeller Weise diskutieren kann.

11. Polymerisationsgeschwindigkeit — mittlerer Polymerisationsgrad.

Schließlich seien noch die bei der Polymerisationsverzögerung auftretenden mittleren Polymerisationsgrade auch in quantitativer Hinsicht diskutiert. Falls es sich bei allen Chinonen, wie angenommen, um eine reine Verzögerwirkung handelt, sollte sich bei gleicher Anregungsgeschwindigkeit ein gleichmäßiger Zusammenhang zwischen mittlerem Polymerisationsgrad und Polymerisationsgeschwindigkeit ergeben. Abweichungen davon können durch zwei Ursachen bedingt sein. Erstens kann ein Verzögerer bevorzugt mit den primären Radikalen der Startsubstanz reagieren, dann würde eine schwächere Herabsetzung des mittleren Polymerisationsgrades gegenüber der Geschwindigkeit erfolgen. Zweitens können die Verzögererradikale noch eine gewisse Reaktionsfähigkeit mit dem Monomeren besitzen, es kommt zu einer teilweisen Kettenübertragung durch den Verzögerer und der mittlere Polymerisationsgrad wird stärker herabgesetzt als die Geschwindigkeit.

Wir haben an den Polymerisaten nur Viskositätsmessungen ausgeführt; es ist aber wahrscheinlich, daß eine Grundviskosität-Molgewichtsbeziehung von der Form

$$M = K\,[\eta]^{\alpha}$$

bestehen wird, so daß sich bei einfacher Verzögererwirkung eine lineare Abhängigkeit des $\log [\eta]$ von $\log v_2$ ergeben müßte (bei konstanter Anregungsgeschwindigkeit). Abb. 2 gibt ein solches logarithmisches Diagramm für die Versuche bei 50° mit Anregung durch $2 \cdot 10^{-3}$ Molen Benzoylperoxyd/Mol Acrylsäuremethylester.

---

[25] *H. Kessler*, Dissertation Würzburg (1935).

In großen Zügen ist die erwartete Abhängigkeit vorhanden. Die Neigung der eingezeichneten Geraden entspricht einem Wert von $\alpha = 1{,}4$ in der obigen Beziehung[26]. Um die vorhandenen Abweichungen

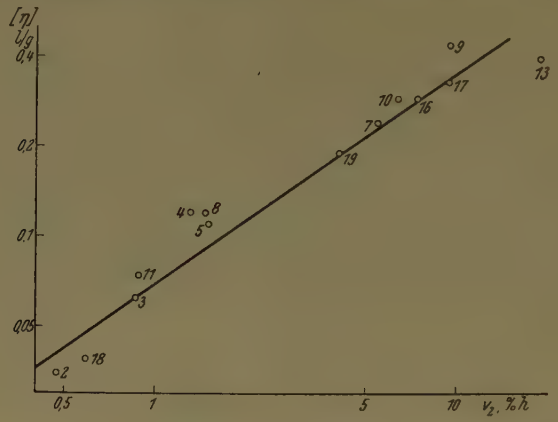


Abb. 2. Abhängigkeit der Grundviskosität der Polymerisate $[\eta]$ von der Polymerisationsgeschwindigkeit v_2 für verschiedene Chinone bei gleicher Peroxydkonzentration. Die Zahlen sind die Nummern der Chinone aus Tabelle 7.

im einzelnen diskutieren zu können, müssen allerdings noch Molgewichtsbestimmungen ausgeführt werden.

---

[26] Vgl. *J. Nath* sen., *S. R. Chatterjee* und *S. R. Palit*, J. Sci. Ind. Res., Sect. B **11**, 90 (1952).

Zur Kenntnis der Dioxyditolylsulfone.

(2. Mitteilung.)

Von

Guido Machek, Innsbruck*.

Mitbearbeitet von **Hiltrud Riezler** und **Fritz Prior.**

(Eingelangt am 28. Jan. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 12. Febr. 1953.)

Es wird der Verlauf der Sulfurierung des m-Kresols auf Grund der zwei dabei gebildeten Sulfone, dem „α- und β-m-Oxytolylsulfon" von *Zehenter*, geklärt. Die Konstitution des β-m-Oxytolylsulfons wird als die des 2,2′-Dioxy-4,4′-dimethyldiphenylsulfons erkannt; für das α-m-Oxytolylsulfon wird die Konstitution des 4,2′-Dioxy-2,4′-dimethyldiphenylsulfons wahrscheinlich gemacht.

In der 1. Mitteilung[1] wurde über Sulfone des o- und p-Kresols berichtet, die durch direkte Sulfurierung der entsprechenden Kresole erhältlich sind[2].

Sie sind anderseits aber auch in stellungsgesicherter Weise durch Kondensation der Kresole mittels Schwefeldichlorid[3], durch Kondensation der Methoxytoluole mittels Thionylchlorid[4], weiter durch Sulfochlorierung der Methoxytoluole mit nachfolgendem Umsatz der gebildeten Sulfochloride mit den Methoxytoluolen[5] oder endlich in etwas langwieriger Art durch Umsatz der Natriumsalze von Thiomethoxytoluolen mit Jodmethoxytoluolen zugänglich[6]. Durch Anwendung der letztgenannten, stellungsdefinierten Darstellungsmethoden und Vergleich der hierbei erhaltenen, substituierten Sulfone mit den bei der direkten Sulfurierung gewinnbaren Produkten ist es möglich, den Verlauf dieser direkten Sulfurierung in konstitutioneller Hinsicht aufzuklären. Für die Konstitutionsaufklärung der bei der Kresol-

* Anschrift: Innsbruck, Müllerstraße 16.

[1] *G. Machek*, Mh. Chem. **80**, 9 (1949).

[2] *J. Zehenter*, Mh. Chem. **33**, 333 (1912); **37**, 587 (1916).

[3] *G. Tassinari*, Gazz. chim. ital. **17**, 90 (1887); **19**, 343 (1889); Atti accad. Lincei **4 II**, 99 (1888).

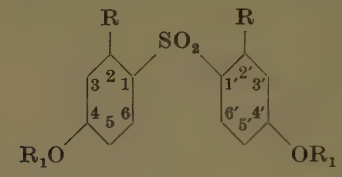
[4] *F. Lot* und *A. Michaelis*, Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 2540 (1894).

[5] *H. Bekurts* und *R. Otto*, Ber. dtsch. chem. Ges. **11**, 472 (1878).

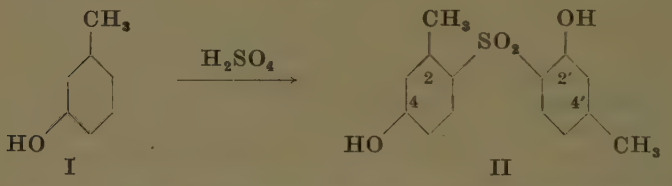
[6] *F. Mauthner*, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 1351 (1906). — *G. Machek* und *H. Haas*, J. prakt. Chem. (2) **160**, 41 (1942).

sulfurierung erhältlichen Dioxyditolylsulfone können mit Erfolg auch die Dioxydiphenylsulfone herangezogen werden, wie dies in der eingangs erwähnten 1. Mittlg. hinsichtlich der Sulfone des o- und p-Kresols gezeigt wurde.

In zwei späteren Abhandlungen[7] beschreibt *Zehenter* die Sulfurierung des m-Kresols. Er erhielt dabei zwei Oxytolylsulfone, die er als „α-m-Oxytolylsulfon" und „β-m-Oxytolylsulfon" unterscheidet. Ersteres entsteht in größerer Menge und ist in kaltem Methanol leicht löslich, während letzteres erst in siedendem Methanol gelöst werden kann, worauf sich ihre Trennung gründet. Dem α-m-Oxytolylsulfon schreibt er die Konstitution I zu; demnach sollte es ein 4,4′-Dioxy-2,2′-dimethyldiphenylsulfon sein.



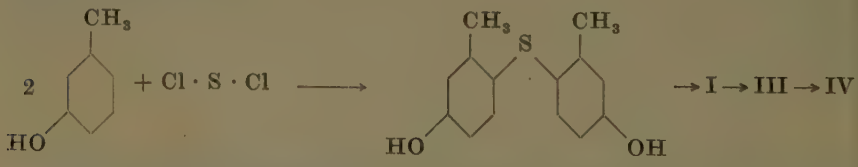
I: $R = CH_3$, $R_1 = H$
III: $R = COOH$, $R_1 = CH_3$
IV: $R = H$, $R_1 = CH_3$



Für das in geringerer Menge gebildete Sulfon schlägt er folgende Möglichkeiten vor, ohne sich bindend für eine zu entscheiden: 2,2′-Dioxy-6,6′-dimethyl-diphenylsulfon; 2,4′-Dioxy-6,6′-dimethyl-diphenylsulfon und 2,2′-Dioxy-4,4′-dimethyl-diphenylsulfon (Bezeichnung im Sinne des obigen Formelschemas).

Eine weitere Möglichkeit, nämlich das 4,2′-Dioxy-2,4′-dimethyldiphenylsulfon (II), wird nicht in Betracht gezogen.

Um also die Konstitution dieser beiden m-Oxytolylsulfone klarzustellen, wurde zunächst versucht, das Sulfon I nach *Tassinari* durch Kondensation von m-Kresol mit Schwefeldichlorid über das so gebildete Sulfid darzustellen:



Die Synthese verlief gut und es konnte bei keiner der Reaktionsstufen, die, ausgehend vom m-Kresol und Schwefeldichlorid, bis zum

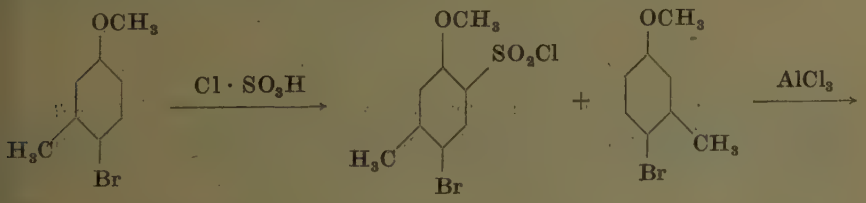
[7] *J. Zehenter*, Mh. Chem. **40**, 377 (1919). — *J. Zehenter*, *H. Bohunek* und *E. Nowotny*, J. prakt. Chem. (2) **121**, 223 (1929).

Endprodukt zu durchlaufen sind, irgendwelche Anzeichen dafür beobachtet werden, daß dabei nicht einheitliche Körper, also etwa Gemische von Sulfonen gebildet würden.

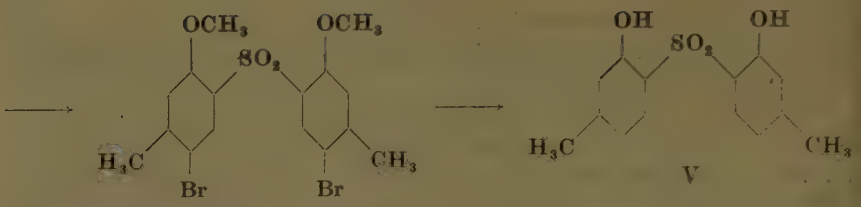
Das Sulfon I wurde in Form seiner Dimethoxyverbindung zur 4,4'-Dimethoxy-diphenylsulfon-dikarbonsäure-(2,2') oxydiert (III), die nach an ihr vollzogener Dekarboxylierung in das 4,4'-Dimethoxy-diphenylsulfon übergeht (IV). Letzteres erwies sich durch Schmp., Mischschmp. und Gleichheit des Brechungsindex dem nach *Lot-Michaelis* aus Anisol und Thionylchlorid synthetisierbarem 4,4'-Dimethoxy-diphenylsulfon identisch, womit also erwiesen ist, daß bei der *Tassinari*-Reaktion in diesem Falle p-stellig zum Hydroxyl kondensiert wird. Damit ist aber auch die Konstitution des Körpers I eindeutig sichergestellt. Er ist jedoch wider Erwarten nicht identisch mit dem α-m-Oxytolylsulfon von *Zehenter* (verschiedener Schmp., Depression des Mischschmp., verschiedene Diacetylderivate). Bemerkenswert ist anderseits, daß beide aus Wasser umkristallisierbaren Sulfone als Halbhydrate kristallisieren, eine Eigenschaft, die sonst noch bei keinem ähnlichen Sulfon dieser Art beobachtet wurde.

Da das α-m-Oxytolylsulfon also nicht das am ehesten zu vermutende 4,4'-Dioxy-2,2'-dimethyl-diphenylsulfon ist, wurde nunmehr versucht, das 2,2'-Dioxy-4,4'-dimethyl-diphenylsulfon synthetisch darzustellen, um es mit dem α-m-Oxytolylsulfon vergleichen zu können. Der Versuch zur Darstellung nach *Tassinari*, ausgehend vom 4-Brom-m-kresol (blockierte p-Stelle), gelang nur bis zum 2,2'-Dioxy-4,4'-dimethyl-diphenylsulfid. Die Fortsetzung dieses Weges scheiterte daran, daß es nicht möglich war, dieses Sulfid zu methylieren, um es dann als Dimethoxyderivat zum Sulfon zu oxydieren. Diese Schwierigkeit könnte umgangen werden, wenn sich das 1-Methoxy-3-methyl-4-brombenzol nach *Tassinari* kondensieren ließe. Da sich aber im allgemeinen nur Phenole (freie OH-Gruppe) mit Schwefeldichlorid kondensieren lassen, erschien dieser Ausweg wenig aussichtsreich, was auch vom Versuch bestätigt wurde.

Wohl aber gelang es, das 1-Methoxy-3-methyl-4-brombenzol nach seiner Sulfochlorierung durch Aluminiumchlorid[8] mit nicht sulfochloriertem Produkt zu kondensieren, womit die Darstellung des gewünschten Körpers ermöglicht war:



[8] *G. B. Kolhatkar* und *K. V. Bokil*, J. Indian Chem. Soc. 7, 843 (1930).

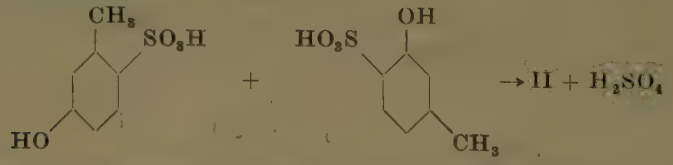


V

Das isomere 1-Methoxy-2-methyl-4-brom-benzol ließ sich in analoger Weise nicht sulfochlorieren (siehe 1. Mittlg.).

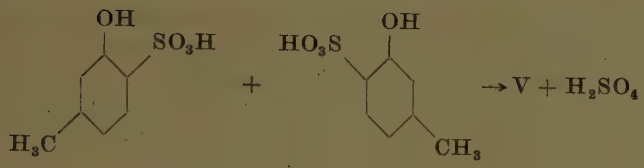
Dieses Sulfon V ist nun nicht mit dem α-m-Oxytolylsulfon, wohl aber mit dem β-m-Oxytolylsulfon identisch (gleicher Schmp. und Mischschmp., Gleichheit der eutektischen Temperaturen beider Sulfone mit Salophen als Testsubstanz[9], gleiche Diacetylderivate). Damit ist also die Konstitution des β-m-Oxytolylsulfons bewiesen. Die anderen, von *Zehenter* für dieses Sulfon zur Diskussion gestellten Strukturformeln hatten wenig Wahrscheinlichkeit, da in ihnen Hydroxyl- und Methylgruppen ganz oder zumindest teilweise orthostellig zur verknüpfenden SO_2-Gruppe angenommen waren. In der Tat war es auch entsprechend der Erwartung nicht möglich gewesen, derartige Sulfone nach *Tassinari* aus dem 1-Oxy-2,4-dibrom-5-methyl-benzol oder nach *Kolhatkar-Bokil* aus dem 1-Methoxy-2,4-dibrom-5-methyl-benzol zu synthetisieren. So bleibt für das in seiner Konstitution noch nicht direkt gesicherte α-m-Oxytolylsulfon als wahrscheinlichste Struktur das unsymmetrische Formelbild II übrig, wie ähnliches auch bei den Dioxydiphenylsulfonen beobachtet werden konnte. (Vorversuche, dieses Sulfon aus m-Kresol und 4-Brom-m-kresol nach *Kolhatkar-Bokil* herzustellen, blieben vorerst noch ergebnislos.)

Unter diesen Gesichtspunkten dürfte sich somit die Sulfurierung des m-Kresols folgend abspielen: Es werden zunächst die 4-Oxy-2-methyl- und die 2-Oxy-4-methyl-benzolsulfosäure-(1) (m-Kresol-6- und m-Kresol-4-sulfosäure nach *Zehenter*) gebildet. In der Hauptreaktion setzen sich beide unter Abspaltung von Schwefelsäure zum 4,2′-Dioxy-2,4′-dimethyldiphenylsulfon II um:



In der Nebenreaktion reagieren analog je zwei Mole der zweiten Sulfosäure miteinander unter Bildung des 2,2′-Dioxy-4,4′-dimethyldiphenylsulfons:

[9] *L.* und *A. Kofler*, Angew. Chem. **53**, 434 (1940).



Experimenteller Teil.

Darstellung des 4,4′-Dioxy-2,2′-dimethyl-diphenylsulfons (I).

Zu einer in einer Kältemischung befindlichen Lösung von 21,6 g m-Kresol (0,1 Mol, frisch destilliert) werden innerhalb $^1/_2$ Std. unter Rühren eine Lösung von 10,8 g SCl_2 (5% Überschuß) getropft. Unter HCl-Abspaltung fällt das rohe 4,4′-Dioxy-2,2′-dimethyl-diphenylsulfid weißflockig aus. Nach Stehen über Nacht wird abgesaugt (79%ige Ausbeute). Nach Extraktion mit Petroläther wird aus 20%igem Äthanol umkristallisiert, weiße Nadeln, Schmp. 147,5°.

$C_{14}H_{14}O_2S$. Ber. C 68,26, H 5,73. Gef. C 67,96, H 5,78.

Das Dioxydimethyldiphenylsulfid wird in 2 n NaOH mit Dimethylsulfat (5facher Überschuß) methyliert. Das ölige Produkt erstarrt erst nach Extraktion mit Äther zu gelben Kristallen (70%). Reinigung auch durch Destillation (Sdpk.$_{11}$ = 227 bis 229°). Aus verd. Äthanol weiße Nadeln vom 4,4′-Dimethoxy-2,2′-dimethyl-diphenylsulfid, Schmp. 41°.

$C_{16}H_{18}O_2S$. Ber. C 70,04, H 6,61. Gef. C 69,87, H 6,49.

Durch 5stünd. Erhitzen mit der berechn. Menge $KMnO_4$ in essigsaurer Lösung (Rückfluß) wird das Dimethoxysulfid zum 4,4′-Dimethoxy-2,2′-dimethyl-diphenylsulfon oxydiert. Das Rohprodukt fällt beim Eingießen in Wasser aus (87%). Weiße Nadeln aus verd. Äthanol, Schmp. 126,5°.

$C_{16}H_{18}O_4S$. Ber. C 62,72, H 5,92, CH_3O 20,26.

Gef. C 62,66, H 6,11, CH_3O 20,13.

Zur Entmethylierung wird das Dimethoxysulfon in der 10fachen Xylolmenge gelöst und 5 Stdn. am Rückfluß mit der 3fachen Menge $AlCl_3$ schwach erhitzt. Nach der Zersetzung mit Eis-HCl wird am Wasserbad erwärmt, die Xylolschicht heiß abgetrennt. Aus der Wasserschicht kristallisiert ein Teil des rohen Sulfons aus; der harzige Anteil wird mit Natronlauge gründlich ausgekocht (Aktivkohlezusatz), filtriert und das Sulfon mit Salzsäure ausgefällt (77% Gesamtausbeute). Weiße Nadeln aus Wasser, Schmp. 206,5° (getrocknet über Schwefelsäure). Schmp. des α-m-Oxytolylsulfons von *Zehenter* 115 bis 116°.

$C_{14}H_{14}O_4S \cdot {}^1/_2\,H_2O$. Ber. S 11,16, H_2O 3,14. Gef. S 11,28, H_2O 3,10.

Nach Trocknen bei 120° bis zur Gewichtskonstanz:

$C_{14}H_{14}O_4S$. Ber. C 60,42, H 5,07. Gef. C 60,60, H 5,16.

Das in Eisessig gelöste Sulfon läßt sich mit Acetylchlorid quantitativ acetylieren; durch Ausgießen auf Eis wird das rohe 4,4′-Diacetoxy-2,2′-dimethyl-diphenylsulfon erhalten, das, aus Äthanol umkristallisiert, weiße Nadeln und Prismen ergibt. Schmp. 115,5° (Diacetylderivat des α-m-Oxytolylsulfons schmilzt bei 142°).

$C_{18}H_{18}O_6S$. Ber. $CH_3 \cdot CO$ 23,76. Gef. $CH_3 \cdot CO$ 24,25.

Darstellung der 4,4′-Dimethoxy-diphenylsulfon-dikarbonsäure-2,2′ (III).

Das 4,4′-Dimethoxy-2,2′-dimethyl-diphenylsulfon wird in alkalischer Lösung durch stundenlanges Kochen mit der nötigen Menge $KMnO_4$ (bis zur Entfärbung) am Rückfluß oxydiert. Ein Drittel des Sulfons wird rückgewonnen. Nach Abfiltrieren wird zur Hälfte eingedampft und die Dikarbonsäure durch HCl gefällt (Ausfall nach längerem Stehen). Reinigung durch Umfällen, Schmp. 252°.

$C_{16}H_{14}O_8S$. Ber. C 52,45, H 3,85, COOH 24,58.

Gef. C 52,60, H 3,96, COOH 24,36.

Durch Eindampfen mit Kalkwasser und Trocknen wird das Kalksalz erhalten, das trocken destilliert ein Öl ergibt. Nach Lösen des erstarrten Öles in Äthanol, Kochen mit Aktivkohle, Filtrieren und Einengen kristallisiert das 4,4′-Dimethoxy-diphenylsulfon aus. Schmp. 128°. Im Vergleich mit dem analogen Produkt nach *Lot-Michaelis* ergibt sich keine Depression des Mischschmp.; Brechungsindizes beider Körper im Rotlicht 1,5609 bei 138 bis 140° und 1,5502 bei 163 bis 165°.

Darstellung des 2,2′-Dioxy-4,4′-dimethyl-diphenylsulfons (V).

1-Oxy-3-methyl-4-brom-benzol (4-Brom-m-kresol) wird in üblicher Weise mit Dimethylsulfat methyliert. Das Methoxymethylbrombenzol wird unter ständigem Rühren bei — 3 bis 0° zur 5- bis 6fachen Menge Chlorsulfonsäure getropft; man hält 1 Std. bei 0° und gießt dann auf gestoßenes Eis, wobei sich das Sulfochlorid in weißen Flocken abscheidet (88%). Es wird mit Äther extrahiert und aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 127 bis 129°. Durch Kochen mit konz. NH_3 erhält man das bei 169° schmelzende Sulfamid.

$C_8H_{10}O_3NBrS$. Ber. C 34,30, H 3,60, N 5,00, Br 28,53, S 11,44.

Gef. C 34,34, H 3,74, N 5,01, Br 28,66, S 11,57.

Kondensation zum 2,2′-Dimethoxy-4,4′-dimethyl-5,5′-dibrom-diphenylsulfon:

12 g 1-Methoxy-3-methyl-4-brom-benzol und 13,5 g 1-Methoxy-3-methyl-4-brom-benzol-sulfochlorid-(6) werden in 75 g absol. Schwefelkohlenstoff (auch Nitrobenzol ist geeignet) gelöst und in Portionen mit 6 g $AlCl_3$ versetzt (Wasserbad und Rückfluß). Nach Stehen über Nacht wird 2 Stdn. erhitzt, CS_2 im Vak. verjagt, Rückstand mit Eis-Kochsalz zersetzt. Anschließend wird bis zum klaren Destillat dampfdestilliert. Der Rückstand wird abgesaugt, mit Äther gewaschen (50%). Das rohe Sulfon ist genügend rein für die Weiterverarbeitung; aus viel Äthanol umkristallisierbar. Schmp. 304 bis 305°.

$C_{16}H_{16}O_4Br_2S$. Ber. C 41,40, H 3,46, Br 34,43.

Gef. C 41,72, H 3,46, Br 34,41.

(Der Versuch, das Sulfochlorid mit dem 1-Oxy-3-methyl-4-brom-benzol selbst zu kondensieren, gelingt nicht.)

Entbromung zum 2,2′-Dimethoxy-4,4′-dimethyl-diphenylsulfon: Zur Entbromung wird das Dibromsulfon in alkohol. KOH 9 Stdn. mit der 3fachen Gewichtsmenge Zinkstaub am Rückfluß gekocht. Nach dem Absaugen des Zinkstaubes wird das Filtrat stark mit Wasser verdünnt. Das 2,2′-Dimethoxy-4,4′-dimethyl-diphenylsulfon fällt in weißen Flocken aus und wird nach

stundenlangem Stehen abgesaugt (95 bis 96%). Aus 50%igem Äthanol werden seidige Nadeln erhalten, Schmp. 194,5 bis 195°.

$C_{16}H_{18}O_4S$. Ber. C 62,72, H 5,92, CH_3O 20,29.

Gef. C 62,73, H 5,91, CH_3O 20,59.

Entalkylierung zum 2,2'-Dioxy-4,4'-dimethyl-diphenylsulfon (V).

Die Entmethylierung wird in xylolischer Lösung, wie oben beschrieben, durchgeführt. Aus der heiß abgetrennten Xylolschicht kristallisiert ein Teil des Sulfons aus, der restliche Teil wird aus dem Xylol mit Petroläther als Harz gefällt; dem Harz entzieht man das Sulfon mit Natronlauge (Aktivkohle) und fällt dann mit Salzsäure (49%). Aus Methanol glänzende Kristalle, die an der Luft matt werden, Schmp. 195 bis 196°.

$C_{14}H_{14}O_4S$. Ber. C 60,42, H 5,07, S 11,52, Mol.-Gew. 278.

Gef. C 60,47, H 4,97, S 11,64, Mol.-Gew. 283.

Mischschmp. mit dem β-m-Oxytolylsulfon ergibt keine Depression; eutektische Temp. zwischen Sulfon V und Salophen 156°, zwischen β-m-Oxytolylsulfon und Salophen 154°, zwischen beiden Sulfonen und Salophen 154°.

Die Acetylierung zum 2,2'-Diacetoxy-4,4'-dimethyl-diphenylsulfon wird wie beim Sulfon I durchgeführt; Schmp. 197 bis 198° in Übereinstimmung mit dem Diacetylderivat des β-m-Oxytolylsulfons. Mischschmp. zeigt keine Depression.

$C_{18}H_{18}O_6S$. Ber. C 59,66, H 5,01. Gef. C 59,64, H 5,01.

Zum Nachweis und zur papierchromatographischen Trennung von Guanidinoverbindungen.

Von

H. Tuppy.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 30. Jan. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 12. Febr. 1953.)

Die Farbreaktion der Guanidinoverbindungen mit Diacetyl und α-Naphthol in alkalischer Lösung eignet sich für einen sehr empfindlichen Nachweis des Arginins und seiner Peptide sowie des Glykocyamins, Kreatins und anderer Guanidinosäuren nach chromatographischer Trennung auf Filtrierpapier.

Um 1. Arginin und Argininpeptide bei der Papierchromatographie partieller Eiweißhydrolysate spezifisch nachweisen zu können, 2. andere natürlich vorkommende Guanidinderivate, z. B. Glykocyamin und Kreatin, auf einfache Weise in biologischem Material aufzufinden, 3. die beim hydrolytischen Abbau guanylierter Peptide und Proteine erhältlichen α-Guanidinosäuren identifizieren zu können, bedarf es einer spezifischen Farbreaktion, mit deren Hilfe sich Guanidinoverbindungen nach chromatographischer Trennung auf Filtrierpapier in sehr geringen Mengen entdecken lassen.

Die gebräuchlichen Nachweisreaktionen auf substituierte Guanidine sind in ihrer üblichen Ausführung für papierchromatographische Zwecke nicht sonderlich geeignet. Die von *Roche, Felix, Robin* und *van Thoai*[1] zur Auffindung von Arginin, Glykocyamin und einigen anderen Guanidinverbindungen natürlichen Ursprungs verwendete *Sakaguchi*-Reaktion[2] hat ernste Nachteile: Sie erfordert das Besprühen der Papierchromatogramme mit Reagenzien in wäßriger Lösung, wodurch die entstehenden Farbflecken verwaschen werden, sie ist manchen α-Guanidinosäuren gegenüber wenig empfindlich — *Roche* und *Mourgue*[3] berichten, daß das Guanylderivat des Serins eine 20mal schwächere *Sakaguchi*-Reaktion gibt als Arginin — und

[1] *J. Roche, W. Felix, Y. Robin* und *N. van Thoai*, C. r. acad. sci., Paris **233**, 1688 (1951).

[2] *S. Sakaguchi*, J. Biochem. (Tokyo) **5**, 13, 133 (1925).

[3] *J. Roche* und *M. Mourgue*, Bull. soc. chim. biol. **29**, 896 (1947).

schließlich liegen Kreatin und die Guanylierungsprodukte aus Prolin, Oxyprolin und anderen sekundären Aminen außerhalb ihres Anwendungsbereiches. Auch in der von *Acher* und *Crocker*[4] entscheidend verbesserten und für einen spezifischen und sehr empfindlichen Nachweis von Argininpeptiden bestimmten Form erfordert die *Sakaguchi*-Reaktion immer noch ein Besprengen mit einer wäßrigen Hypobromitlösung und erfaßt nicht jene Guanidinoverbindungen, die sich von sekundären Aminen ableiten. Die von *Ames* und *Risley*[5] angewendete *Voges-Proskauer*-Reaktion[6] wiederum ist wegen mäßiger Empfindlichkeit unbefriedigend. 33 μg Kreatin und 200 μg Glykocyamin werden als kleinste papierchromatographisch erfaßbare Mengen angegeben[5]. Als Alternative wird die Umwandlung der Guanidinosäuren in ihre Lactame auf den Chromatogrammen durch starkes Erhitzen der Filterpapierstreifen und der anschließende Nachweis der zyklischen Verbindungen mit der *Jaffe*-Reaktion empfohlen[5, 7]. Dieser Weg ist zur Auffindung des Kreatins in Mengen von einigen μg gangbar. Die Prozedur versagt jedoch völlig mit Glykocyamin und anderen schwer oder nicht zyklisierbaren Guanidinoverbindungen.

Eigene Versuche haben nun erwiesen, daß sich die *Voges-Proskauer*-Reaktion durch zwei Änderungen, die ihre Empfindlichkeit bedeutend steigern, für papierchromatographische Verwendung adaptieren läßt: Dem alkalischen Diacetylreagens werden nach einem Vorschlag von *Barritt*[8] sowie von *Eggleton, Elsden* und *Gough*[9] geringe Mengen α-Naphthol zugesetzt und wäßrige werden durch alkoholische Lösungen ersetzt. Bei Anwendung der im Versuchsteil angegebenen Prozedur können nach Chromatographie auf Filterpapier 0,2 μg Kreatin und ebensoviel Glykocyamin noch einwandfrei entdeckt werden.

Diese äußerst empfindliche Modifikation der *Voges-Proskauer*-Reaktion ermöglicht einen einfachen und spezifischen papierchromatographischen Nachweis von Kreatin in Blut, Harn, Muskelextrakt usw. Sie stellt ferner eine ebenso empfindliche Probe auf Arginin dar wie die Ninhydrinreaktion und eignet sich infolge ihrer Spezifität bestens zur Sichtbarmachung freien und in Peptiden gebundenen Arginins in partiellen Eiweißhydrolysaten.

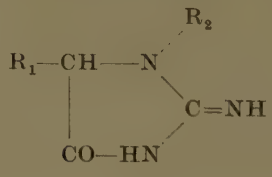
α-Guanidinosäuren lassen sich, wie aus den in Tabelle 1 zusammengestellten R_F-Werten ersichtlich wird, ebenso gut wie die α-Aminosäuren, deren Derivate sie sind, und mit den gleichen Lösungsmitteln papierchromatographisch trennen. α-Amino- und α-Guanidinosäuren sind am selben Chromatogramm auch nebeneinander nachweisbar, da eine vorhergehende Behandlung der Papierstreifen mit Ninhydrin der

[4] *R. Acher, C. Crocker*, Biochim. Biophys. Acta **9**, 704 (1952).
[5] *S. R. Ames* und *H. A. Risley*, Proc. Soc. Exp. Biol. Med. **69**, 267 (1948).
[6] *O. Voges* und *B. Proskauer*, Z. Hyg. Infekt.-Krankh. **28**, 20 (1898). — *A. Harden* und *D. Norris*, J. Physiol. **42**, 332 (1911).
[7] *G. A. Maw*, Biochemic. J. **43**, 139 (1948).
[8] *M. M. Barritt*, J. Pathol. Bacteriol. **42**, 441 (1936).
[9] *P. Eggleton, S. R. Elsden* und *N. Gough*, Biochemic. J. **37**, 526 (1943).

Tabelle 1. R_F-Werte von α-Guanidinosäuren.

	Phenol/ Wasser (0,3% NH_3)	n-Butanol/ Wasser	n-Butanol/ Eisessig/ Wasser (4:1:5)	n-Butanol/ Pyridin/ Wasser (3:2:3)
Guanyl-glycin (Glykocyamin)	0,71	0,06	0,27	0,27
„ sarkosin (Kreatin)	0,86	0,06	0,30	0,26
„ alanin (Alakreatin)	0,78	0,12	0,40	0,35
„ valin	0,86	0,31	0,65	0,50
„ leucin	0,95	0,45	0,72	0,58
„ isoleucin	0,93	0,45	0,74	0,58
„ serin	0,56	0,05	0,22	0,30
„ threonin	0,70	0,11	0,34	0,32
„ cystin	0,62	0,01	0,15	0,19
„ methionin	0,90	0,30	0,59	0,52
„ prolin	0,92	0,10	0,37	0,35
„ oxyprolin	0,70	0,05	0,20	0,26
„ phenylalanin	0,97	0,45	0,72	0,61
„ tyrosin	0,83	0,26	0,57	0,56
„ tryptophan	0,84	0,36	0,64	0,60
„ asparaginsäure	0,29	0,01	0,27	0,18
„ glutaminsäure	0,34	0,01	0,35	0,18

Tabelle 2. Papierchromatographie der Lactame von α-Guanidinosäuren.



R_1	R_2		R_F-Wert in n-Butanol/ Wasser
H	H	Glykocyamidin	0,18
H	CH_3	Kreatinin	0,21
H	C_2H_5	1-Äthyl-glykocyamidin	0,38
CH_3	H	Alakreatinin	0,33
$CH_3 \cdot S \cdot CH_2$	H	Lactam des Guanyl-methionins ...	0,57
$(CH_3)_2CH$	H	„ „ „ valins.....	0,60
$(C_2H_5)(CH_3)CH$	H	„ „ „ isoleucins	0,73
$C_6H_5 \cdot CH_2$	H	„ „ „ phenylalanins.	0,70
$HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2$	H	„ „ „ tyrosins	0,55

äußerst empfindlichen Diacetyl-α-Naphthol-Reaktion nicht abträglich ist. Alle in der Tabelle 1 angeführten Guanidinosäuren lassen sich mit der modifizierten *Voges-Proskauer*-Reaktion in einer Menge von 1 μg oder weniger auffinden.

Kreatinin, Glykocyamidin und andere durch Säure- und Hitzebehandlung aus α-Guanidinosäuren unter Ringschluß entstehenden Lactame, Derivate des Hydantoin-imids-(2), welche ebenfalls mit Erfolg der Papierchromatographie unterworfen werden können (Tabelle 2), entwickeln mit dem beschriebenen Reagens keine Färbung. Wohl aber sind sie mit Hilfe der Reaktionen von *Jaffe*[10] und von *Benedict* und *Behre*[11], welche von uns für papierchromatographischen Gebrauch ebenfalls modifiziert wurden, gut nachweisbar. Bei Einhaltung der unten angegebenen Vorschriften geben mit alkalischer Pikrinsäure noch 0,5 μg Kreatinin und 1 μg Glykocyamidin, mit alkalischer 3,5-Dinitrobenzoesäure noch 0,5 μg Kreatinin und 2 μg Glykocyamidin deutliche Farbflecken. Gegenüber früheren papierchromatographischen Anwendungen der *Jaffe*-Reaktion[5, 7, 12] bedeutet das eine beträchtliche Steigerung der Empfindlichkeit. Die modifizierte Reaktion eignet sich ausgezeichnet zum papierchromatographischen Nachweis des Kreatinins im Harn. Man benötigt hierzu nicht mehr als 1 μl Urin.

Die Empfindlichkeit der *Jaffe*-Reaktion nimmt jedoch sehr stark ab, wenn man von Glykocyamidin und Kreatinin zu jenen Hydantoinimidderivaten übergeht, die sich von Alanin, Methionin, Valin, Isoleucin usw. herleiten. Von Alakreatinin lassen sich nur mehr 5 μg, von den Abkömmlingen des Valins und Isoleucins bestenfalls 10 bis 20 μg nachweisen. Hier bewährt sich jedoch die Möglichkeit eines hydrolytischen Aufsprengens des Hydantoinringes. Erhitzt man die Lactame mit 0,3%igem Ammoniak im Einschlußrohr einige Stunden lang auf 105°, so bilden sie zu einem großen Teil wieder α-Guanidinosäuren zurück, welche sich, wie beschrieben, mit Hilfe der Diacetyl-α-Naphthol-Reaktion in äußerst geringen Mengen papierchromatographisch identifizieren lassen.

Experimenteller Teil.

Darstellung der α-Guanidinosäuren.

Glykocyamin und Kreatin wurden nach *Schütte*[13] durch Behandlung von Glycin bzw. Sarkosin in ammoniakal. Lösung mit S-Methylisothioharnstoffsulfat erhalten, die Guanylderivate des DL-Alanins, DL-Phenylalanins, DL-Serins, DL-Threonins, L-Cystins, DL-Methionins und der DL-

[10] *M. Jaffe*, Z. physiol. Chem. **10**, 391 (1886).
[11] *S. R. Benedict* und *J. A. Behre*, J. Biol. Chem. **114**, 515 (1936). — *W. D. Langley* und *M. Evans*, ibid. **115**, 333 (1936).
[12] *C. E. Dent*, Biochemic. J. **41**, 240 (1947).
[13] *E. Schütte*, Z. physiol. Chem. **279**, 52 (1943).

Asparaginsäure auf dem gleichen Wege nach den Angaben von *M. Mourgue*[14]. Analog ließen sich auch die bereits auf andere Weise gewonnenen Derivate des DL-Valins[15], DL-Leucins[16], DL-Prolins[17] und L-Tryptophans[17] darstellen. DL-Oxyprolin wurde nach *Kapfhammer* und *Müller*[17] mit Cyanamid guanyliert. Guanyl-DL-isoleucin ist bisher noch nicht dargestellt worden. Für die Gewinnung des Guanyl-L-tyrosins[14] beschreiben wir einen neuen Weg.

Guanyl-DL-isoleucin. 0,66 g DL-Isoleucin wurden, in 10 ccm konz. Ammoniak gelöst, bei Zimmertemp. mit 0,70 g S-Methyl-isothioharnstoffsulfat umgesetzt. Über Nacht schied sich die Guanidinoverbindung in Form von Kristallnadeln ab. Diese wurden nach 2tägigem Stehen abgesaugt (0,29 g), aus Wasser-Äthanol umkristallisiert und bei 100° im Vak. getrocknet.

$C_7H_{15}O_2N_3$. Ber. N 24,26. Gef. N 24,69.

Guanyl-L-tyrosin. 100 mg 5-[p-Oxybenzyl]-glykocyamidin[18] wurden mit 5 ccm $^1/_2$%igem Ammoniak 18 Stdn. lang im Einschlußrohr auf 105° erhitzt. Die aus der gelbgefärbten Reaktionsflüssigkeit beim Erkalten abgeschiedenen nadelförmigen Kristalle, 35 mg, unverändertes Ausgangsmaterial, wurden abgesaugt und das Filtrat eingedampft. Das zurückbleibende Öl verwandelte sich bei Behandlung mit Aceton in ein weißes Pulver. Dieses wurde aus wenig Wasser unter Verwendung von Tierkohle umkristallisiert, mit möglichst wenig Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und bei Zimmertemp. im Vak. über Phosphorpentoxyd getrocknet. Schmp. 204 bis 205°. *Jaffe*-Reaktion negativ, Diacetyl-α-Naphthol-Reaktion positiv.

$C_{10}H_{13}O_3N_3 \cdot H_2O$. Ber. N 17,42. Gef. N 17,27.

Darstellung der Lactame der α-Guanidinosäuren.

Glykocyamidin, Kreatinin und Alakreatinin (5-Methyl-glykocyamidin) wurden nach den Angaben von *H. King*[19] gewonnen. Die aus DL-Valin, DL-Isoleucin, DL-Phenylalanin und DL-Methionin dargestellten α-Guanidinosäuren wurden durch Erhitzen mit Salzsäure in ihre Lactame übergeführt; das Lactam des Guanyl-DL-valins war bereits auf anderem Wege[15] erhalten worden, die drei anderen werden erstmals beschrieben. Das 5-[p-Oxybenzyl]-glykocyamidin[18] und das 1-Äthyl-glykocyamidin wurden aus den Estern des L-Tyrosins bzw. N-Äthylglycins durch Umsetzung mit Guanidin dargestellt; das Äthylglykocyamidin war bereits 1886 von *Duvillier* in schlechter Ausbeute aus Äthylglycin und Cyanamid erhalten worden[20].

5-Isopropyl-glykocyamidin. 0,30 g Guanyl-DL-valin wurden mit konz. Salzsäure 2mal auf dem Wasserbad zur Trockene verdampft. Der Rückstand, der beim Stehen in der Kälte kristallisierte, wurde in möglichst wenig Wasser gelöst. Wurde nun durch Zusatz von Ammoniak schwach alkalisch gemacht, kristallisierte das Lactam augenblicklich aus. Es bildete nach Umkristallisieren aus Wasser kristallwasserhaltige Nadeln (0,21 g). Die durch Trocknen

[14] *M. Mourgue*, Bull. soc. chim. France **1948**, 181.
[15] *H. Ramsay*, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 4389 (1908). — *M. E. Duvillier*, C. r. acad. sci., Paris **91**, 172 (1880).
[16] *E. Duvillier*, C. r. acad. sci., Paris **104**, 1290 (1887).
[17] *J. Kapfhammer* und *H. Müller*, Z. physiol. Chem. **225**, 1 (1934).
[18] *E. Abderhalden* und *H. Sickel*, Z. physiol. Chem. **175**, 68 (1928).
[19] *H. King*, J. Chem. Soc. London **1930**, 2374.
[20] *E. Duvillier*, C. r. acad. sci., Paris **103**, 212 (1886).

bei 150° entwässerte Verbindung zersetzt sich ab 240° und ist bei 260° klar durchgeschmolzen.

5-sek. Butyl-glykocyamidin wurde analog aus Guanyl-DL-isoleucin erhalten, aus Wasser umkristallisiert und bei 150° getrocknet. Schmp. unscharf: 225 bis 237°.

$C_7H_{13}ON_3$. Ber. N 27,08. Gef. N 27,50.

5-Benzyl-glykocyamidin. 178 mg Guanyl-DL-phenylalanin wurden mit 1,8 ccm konz. Salzsäure in einem Glasrohr eingeschmolzen 5 Stdn. lang auf 105° erhitzt. Der nach Abdampfen der Salzsäure kristallisierende Rückstand wurde in wenig warmem Wasser gelöst. Bei Zusatz von 2 Tropfen konz. Ammoniak schied sich das Lactam sofort in Form rein weißer Kristalle aus (151 mg). Zur Analyse wurde es 2mal aus siedendem Wasser umkristallisiert und mehrere Stunden lang bei 100° getrocknet. Es zersetzt sich ab 240° und ist bei etwa 260° völlig geschmolzen.

$C_{10}H_{11}ON_3$. Ber. N 22,21. Gef. N 22,24.

5-Methylthiomethyl-glykocyamidin. 130 mg Guanyl-DL-methionin wurden mit 1,5 ccm konz. Salzsäure 7 Stdn. lang im Einschlußrohr auf 105° erhitzt. Nach Abdampfen der Salzsäure wurde der sirupöse Rückstand in einigen Tropfen Wasser gelöst und mit konz. Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt. Bei Reiben der Gefäßwand trat Kristallisation ein. Das Lactam (63 mg) wurde 3mal aus wenig absol. Äthanol umkristallisiert und 6 Stdn. lang bei 100° getrocknet. Schmp. 176 bis 183°.

$C_6H_{11}ON_3S$. Ber. N 24,26. Gef. N 24,18.

1-Äthyl-glykocyamidin. 2,5 g Guanidinhydrochlorid wurden in warmem absol. Äthanol gelöst und mit einer aus 0,60 g Na bereiteten alkohol. Natriumäthylatlösung vermischt. Nach Absaugen des ausfallenden Natriumchlorids wurden in das Filtrat 1,15 g N-Äthylglycin-äthylester eingetragen. Die stark nach Ammoniak riechende Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbad so weit als möglich von Alkohol befreit, der Rückstand noch $^1/_2$ Std. lang auf zirka 70° erhitzt und dann abgekühlt. Bei Zusatz von wenig absol. Alkohol begann 1-Äthyl-glykocyamidin auszukristallisieren; die Hauptmenge schied sich ab, als Eisessig bis zur neutralen Reaktion zugetropft wurde. Das weiße Reaktionsprodukt (1,01 g) wurde aus 1,5 ccm heißem Wasser umkristallisiert und bei 100° im Vak. getrocknet. Über 250° erhitzt, zersetzt sich das Äthyl-glykocyamidin unter Dunkelfärbung, ist jedoch erst bei zirka 275° völlig geschmolzen.

Alle Schmelzpunkte wurden im *Kofler*-Mikroschmelzpunktsapparat bestimmt.

Diacetyl-α-Naphthol-Reaktion auf Guanidinoverbindungen.

Man bereitet sich folgende zwei Reagenslösungen: *Lösung I:* In 30 ccm 95%igen Alkohol werden 1 g metallisches Natrium und 0,3 g α-Naphthol eingetragen. *Lösung II:* 0,1% Diacetyl in 95%igem Äthanol. Beide Lösungen sind, im Eisschrank aufbewahrt, mehrere Tage lang haltbar.

Zum Nachweis von Guanidinoverbindungen auf Papierchromatogrammen werden diese zuerst mit Lösung I und hierauf, nach Trocknen bei Zimmertemp., mit Lösung II besprüht. Die Farbentwicklung setzt während des anschließenden neuerlichen Trocknens ein und erreicht nach 10 bis 20 Min. maximale Stärke. Die Farbe ist mehrere Stunden lang beständig. Die

Guanylderivate der α-Aminosäuren und Arginin geben rotviolette Flecken auf farblosem Grund. Die mit Kreatin sowie mit den Guanylderivaten des Prolins und Oxyprolins erhaltene Färbung hat einen Stich ins Blaue. Nach längerem Aufbewahren verblassen die Farbflecken und zugleich tritt Verfärbung des anfangs farblosen Untergrundes auf.

Ersetzt man die 0,1%ige alkohol. Diacetyllösung durch eine entsprechende Acetylbenzoyllösung[21], so erhält man mit den von uns untersuchten Guanidinoverbindungen veilchenblaue Farbtöne; die Guanylderivate des Serins, Threonins und Cystins färben sich vorübergehend gelb und erst allmählich, braune Zwischentöne durchlaufend, blau. Bei Verwendung von Acetylbenzoyl an Stelle von Diacetyl ist der Nachweis der Guanidinoverbindungen etwas weniger und im Falle von Guanylprolin und -oxyprolin sowie von Kreatin sogar bedeutend weniger empfindlich.

Auch ein Ersatz des α-Naphthols durch β-Naphthol oder 8-Oxychinolin hat eine merkbare Verminderung der Empfindlichkeit der Farbreaktionen zur Folge.

Modifizierte *Jaffe*-Reaktion.

Die Papierchromatogramme werden zunächst mit einer 1%igen Lösung von Pikrinsäure in 95%igem Äthanol und sodann, nach Trocknen, mit einer 5%igen alkohol. Kalilauge besprüht. Die Farbentwicklung setzt nach einigen Minuten ein. Kreatinin, Glykocyamidin und die Lactame anderer α-Guanidinosäuren geben eine ziegelrote Färbung auf gelbem Grund. Diese ist tagelang haltbar.

Verwendet man statt der alkohol. Pikrinsäurelösung die von *Benedict* und *Behre*[11] eingeführte 3,5-Dinitrobenzoesäure, ebenfalls in 1%iger alkohol. Lösung, so erhält man mit Glykocyamidin und Kreatinin blauviolette Flecken auf farblosem Grund.

Papierchromatographie.

Das verwendete Filtrierpapier war Schleicher & Schüll 2043 b. Die Lösungsmittel durchströmten das Papier in absteigender Richtung. Zur Bestimmung der R_F-Werte sowie der Empfindlichkeit der Farbreaktionen wurden stets 2,5 μl einer wäßr. Lösung der untersuchten Substanz mit Hilfe einer Konstriktionspipette auf das Filtrierpapier gebracht. Die kleinste Menge einer Verbindung, welche nach etwa 15stünd. Chromatographie mit wassergesättigtem n-Butanol als Lösungsmittel auf dem Chromatogramm einen eben noch deutlich sichtbaren Farbfleck lieferte, wurde als minimale nachweisbare Substanzmenge bezeichnet.

Die Stickstoffanalysen wurden von Dr. *G. Kainz* im Mikroanalytischen Laboratorium des II. Chemischen Institutes ausgeführt.

Der Autor dankt der Österreichischen Akademie der Wissenschaften für die ihm aus den Mitteln der *Seegen*-Stiftung gewährte Unterstützung.

[21] *K. Lang*, Z. physiol. Chem. 208, 273 (1932).

Über einige Acyl-Cholamine.

Von

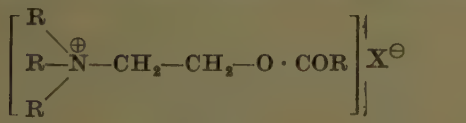
O. Hromatka, O. Kraupp und C. Skopalik.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 9. Jan. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 15. Jan. 1953.)

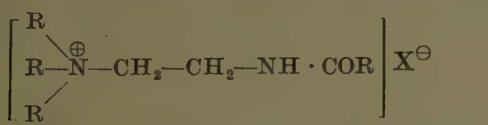
Um den Einfluß zu studieren, den der Ersatz der Estergruppe im Acetylcholin durch die Säureamidgruppe auf die pharmakologische Wirkung hat, wurden die bisher unbekannten *Dialkyl-aminoäthyl-carbonsäureamide* und ihre *quartären Salze* synthetisiert. Hierbei wurde besonders die Umsetzung von Acetamid mit β-Dialkylamino-äthylchlorid genau untersucht.

Die quartären Salze der β-Dialkylaminoäthylester aliphatischer Carbonsäuren (I) sind wegen ihrer ausgeprägten physiologischen Wirk-



I

samkeit seit langem bekannt. Der wirksamste Vertreter dieser Verbindungsklasse ist das Acetylcholin, das von *Loewi*[1] als Aktionsstoff des parasympathischen Nervensystems erkannt wurde. Es ist sicherlich interessant festzustellen, wieweit die hohe physiologische Wirksamkeit dieser Verbindungen an das Vorhandensein der Estergruppe gebunden ist und welche Veränderungen im pharmakologischen Wirkungsbild auftreten, wenn die Estergruppe durch die chemisch verwandte Säureamidgruppe ersetzt wird. Es war erstaunlich, daß wir Angaben über

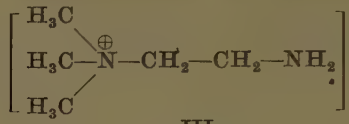


II

[1] *O. Loewi* und *E. Navratil*, Arch. Physiol. 214, 678, 689 (1926).

diese Verbindungsklasse (II) weder im chemischen noch im pharmakologischen Schrifttum finden konnten.

Dem nicht acylierten Grundkörper der Esterreihe, dem Cholin, entspricht in der Säureamidreihe das Cholamin (III), das *Gabriel*[2]



III

synthetisiert hatte. Dieser gibt auch an, daß *Loewi* das Cholamin bei der pharmakologischen Untersuchung etwa 1000mal schwächer wirksam fand als Cholin.

Es sind aber nicht nur die quartären Salze II bisher unbekannt, sondern auch die Dialkylaminoäthylcarbonsäureamide.

Daher war es der Zweck der vorliegenden Arbeit, diese Lücke zu schließen und einige Vertreter der Dialkylaminoäthylcarbonsäureamide und ihrer quartären Salze (II) zu synthetisieren.

Zu diesem Zwecke werden zwei verschiedene Wege gewählt:

A. Carbonsäureamide werden mit β-Dimethylaminoäthylchlorid alkyliert und die entstandenen Säureamide der tertiären Basen mit Alkylhalogenid in die quartären Ammoniumsalze, also in Salze von Acylcholaminen, verwandelt.

$$R \cdot CO \cdot NH_2 + Cl \cdot CH_2—CH_2—N(CH_3)_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow R \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2 \xrightarrow{RX} II.$$

B. Asymmetrisches Dimethyl-äthylendiamin wird mit Säureanhydriden acyliert und die gebildeten Säureamide ebenfalls in die quartären Salze überführt.

$$(CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2 \xrightarrow{RCOOCOR}$$

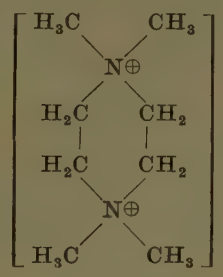
$$(CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NHCO \cdot R \xrightarrow{RX} II.$$

Während der zweite Weg glatt verlief und keine für den Chemiker interessanten Schwierigkeiten aufwies, ist dies bei Weg A nicht der Fall. Daher soll über diesen Weg ausführlicher berichtet werden. Aus der bisher über die N-Alkylierung von Säureamiden vorliegenden Literatur geht hervor, daß diese nur dann leicht vonstatten geht, wenn einerseits aromatische Säureamide zur Verwendung kommen[3, 4] und überdies

[2] *S. Gabriel*, Ber. dtsch. chem. Ges. **53**, 1993 (1920).
[3] *A. W. Titherley*, J. Chem. Soc. London **79**, 391 (1901).
[4] *C. Blacher*, Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, 433 (1895).

solche Halogenalkyle zur Alkylierung herangezogen werden, deren Halogen durch entsprechende benachbarte Gruppen stark aktiviert ist[5, 6]. Die Alkylierung aliphatischer Säureamide mit Halogenalkylen ohne aktives Halogen gelingt nur unter extremen Bedingungen und mit sehr schlechten Ausbeuten[2]. Bei den meisten bereits beschriebenen N-Alkylierungen wurden die Säureamide als Metallsalze verwendet, wobei die Reaktion je nach dem verwendeten Metallamid verschieden verläuft. So führt die Alkylierung von Silber- und Quecksilbersalzen fast ausschließlich zu den entsprechenden Alkyl-imino-äthern[7, 8], während die Alkylierung der Säureamid-natrium-verbindungen N-Alkylsäureamide liefert[8]. Im speziellen Fall der Alkylierung aliphatischer Säureamide mit Dimethylamino-äthylchlorid mußte auch noch die Möglichkeit einer Nebenreaktion in Betracht gezogen werden, bei der zwei Moleküle Dimethylamino-äthylchlorid zum quartären Piperazinderivat (IV) zusammentreten. Diese Reaktion wurde seinerzeit von *Knorr*[9] beschrieben.

Bei der Alkylierung mit β-Dimethylamino-äthylchlorid war eine gewisse Aktivierung des Chlors durch die β-Dimethylaminogruppe gegeben, so daß ein leichterer Reaktionsablauf erwartet werden konnte.



IV

Zur Alkylierung der Säureamide wurden diese in Form ihrer Natriumsalze verwendet, welche sich aus den Säureamiden und Natriumamid in absolutem Benzol nach der Methode von *Titherley*[10] leicht darstellen ließen. Hierbei erwies es sich als notwendig, die Natriumverbindungen stets zu isolieren. Versuche, die Darstellung der Natriumsalze und die Alkylierung in einer Reaktion durchzuführen, waren erfolglos.

Zunächst wurde ermittelt, welches Lösungsmittel für die Durchführung der Reaktion am geeignetsten sei. Zu diesem Zwecke wurde festgestellt, wieviel Natriumchlorid sich bei der Umsetzung von Natriumacetamid und n-Butylchlorid in $1^1/_2$ Stdn. abscheidet, wenn man die untersuchten Lösungsmittel bei Siedehitze anwendet.

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Von den angewendeten Lösungsmitteln (Ester, Ketone und Alkohole

[5] *M. A. Phillips*, J. Chem. Soc. Ind. London **66**, 325 (1947); Chem. Abstr. **1948**, 2239e.

[6] *R. Greve, H. Pohlmann* und *M. Schnoor*, Ber. dtsch. chem. Ges. **84**, 526 (1951).

[7] *J. Tafel* und *C. Enoch*, Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 103 (1890).

[8] *A. Bühner*, Ann. Chem. **333**, 289 (1904).

[9] *L. Knorr*, Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 3507 (1904).

[10] *A. W. Titherley* J. Chem. Soc. London **71**, 466 (1897).

schieden wegen der Bildung von Alkaliverbindungen von vornherein aus) erwiesen sich nur die aromatischen Kohlenwasserstoffe Benzol, Toluol und Xylol als brauchbar. Diese haben auch den Vorteil, daß bei der Verwendung von Dimethylaminoäthylchlorid die zur Bildung von Piperaziniumsalzen führende Nebenreaktion verlangsamt wird, da Quaternisierungen in unpolaren Lösungsmitteln langsamer verlaufen als in polaren.

Tabelle 1.

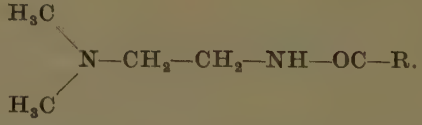
Lösungsmittel	Einwaage g Acetamid-Natrium	ml $n/10$ $AgNO_3$ je g Acetamid-Natrium
Toluol	0,86	2,5
Xylol	0,990	2,28
Benzol	0,774	1,9
Benzin (90 bis 120°)	0,733	0,2
„ (40 bis 60°)	0,874	0,00
Äther	0,894	0,00
Dioxan	0,793	0,00
Dimethyltetrahydrofuran	0,810	0,30

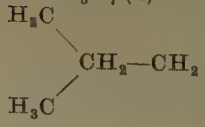
Für alle folgenden Umsetzungen wurde daher Benzol als Lösungsmittel verwendet.

Die Arbeitsvorschrift, deren genaue Einhaltung für die Reproduzierbarkeit der Versuche entscheidend ist, ist am Beispiel des N-β-Dimethylamino-äthyl-acetamids im experimentellen Teil gegeben.

Tabelle 2 gibt eine Übersicht über die durch Alkylierung dargestellten β-Dimethylaminoäthyl-carbonsäureamide sowie deren Ausbeuten, Siedepunkte und Schmelzpunkte der Pikrate.

N-β-Dimethylamino-äthyl-formamid konnte auf diesem Wege nicht dargestellt werden.

Tabelle 2. 

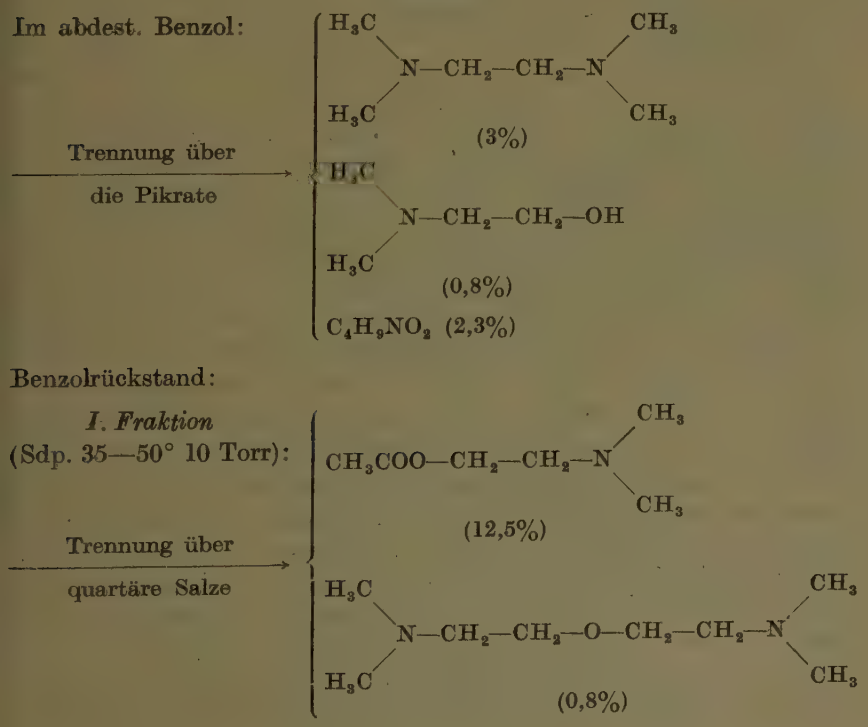
R	Ausbeute % d. Th.	Sdp.	Schmp. d. Pikrates
H	0	—	—
CH_3	23	114—119° (10 Torr)	115°
C_2H_5	37,2	122—124° (10—11 Torr)	116°
C_3H_7 (n)	23,7	126—132° (12 Torr)	90—91°
	21,1	133—135° (10 Torr)	87°

Aus der Tabelle 2 geht hervor, daß die Ausbeuten der Diäthylaminoäthyl-carbonsäureamide recht unbefriedigend sind und in keinem Falle zirka 37% d. Th. überschreiten. Um einen Einblick in die Natur der Nebenreaktionen zu gewinnen, wurde in einem Einzelfall, und zwar bei der Umsetzung von Acetamid-Natrium mit Dimethylaminoäthylchlorid, eine genaue Aufarbeitung aller Nebenprodukte durchgeführt. Die im Versuchsteil beschriebene Arbeitsweise beruht auf einer Zerlegung des rohen Basengemisches durch fraktionierte Destillation in vier Fraktionen mit anschließender Bildung und fraktionierter Kristallisation der Pikrate. Lediglich ein bei 30 bis 50° und 10 Torr siedender Anteil gab kein kristallisiertes Pikrat und wurde daher über die Jodmethylate getrennt und identifiziert.

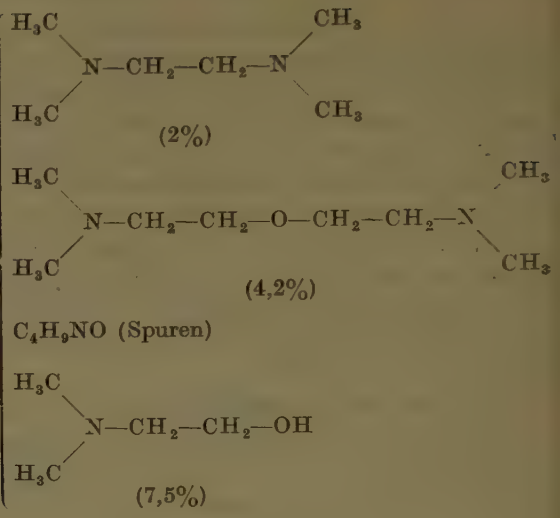
Schema 1 gibt einen Überblick über die erhaltenen Reaktionsprodukte.

Die Identifizierung der im Schema 1 angeführten Reaktionsprodukte erfolgte durch die Analyse ihrer kristallisierten Derivate (Pikrate und Jodalkylate) und durch Mischschmp. mit Vergleichssubstanzen, die nach bekannten Wegen hergestellt wurden. Jedoch konnte die Struktur der

Schema 1: (Reaktion von Acetamid-Natrium mit Dimethylaminoäthylchlorid.)

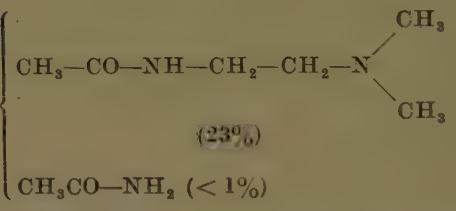


II. Fraktion (Sdp. 50—65° 10 Torr):



Trennung über die Pikrate

III. Fraktion (Sdp. 114—119° 10 Torr):

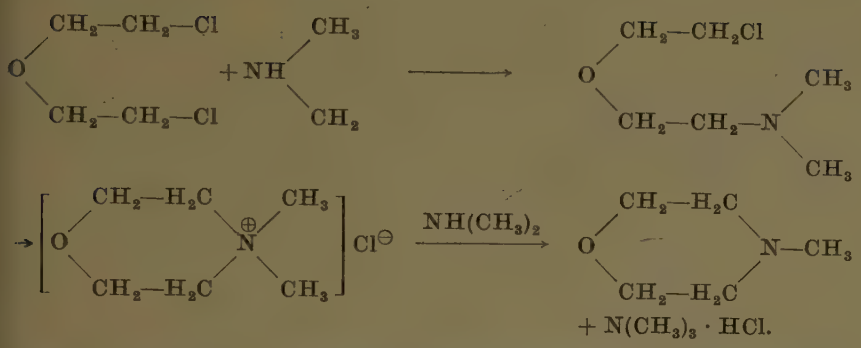


Trennung durch Auskristallisieren

Basen C_4H_3NO (Pikrat Schmp. 146°) und $C_4H_5NO_2$ (Pikrat Schmp. 131°) noch nicht geklärt werden. Bei der Synthese des Bis-[β-dimethylamino-äthyl]-äthers, dessen Pikrat wir in den aus der 1. Fraktion erhaltenen Kristallen vom Schmp. 143,5° vermuteten, aus β,β'-Dichlordiäthyläther und Dimethylamin wurden zwei verschieden hoch siedende Basen abgetrennt. Die höher siedende ($Sdp._{760}$ 164 bis 168°) war in einer Ausbeute von 7% d. Th. entstanden. Sie lieferte ein Pikrat vom Schmp. 143,5°, das sich mit dem aus der Säureamidalkylierung stammenden Pikrat als identisch erwies und nach Analyse und Bildungsweise unzweifelhaft das Pikrat des Bis-[β-dimethylamino-äthyl]-äthers war.

Die bei 114 bis 115° siedende Fraktion erwies sich als N-Methyl-morpholin, welches bei dieser Reaktion als Hauptprodukt (40% d. Th.) entstanden war. Die Bildung von N-Methyl-morpholin läßt sich nur durch Ringbildung über eine quartäre Zwischenstufe erklären und stellt ein weiteres Beispiel der kürzlich von *Hromatka* und *Kraupp*[11] beschriebenen Ringschlußreaktion durch *Braun*sche Umalkylierung dar. Der Reaktionsverlauf wird durch folgende Formeln wiedergegeben:

[11] *O. Hromatka* und *O. Kraupp*, Mh. Chem. 82, 880 (1951).

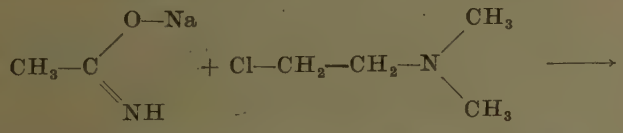


Das Auftreten von Tetramethyl-äthylendiamin und Dimethylaminoäthanol unter den Reaktionsprodukten der Umsetzung von Acetamid-Natrium mit Dimethylaminoäthylchlorid beweist, daß die erwartete Quaternisierungsreaktion von zwei Molekülen letzterer Verbindung zum quartären Zwischenprodukt IV tatsächlich zu einem gewissen Maße stattfindet.

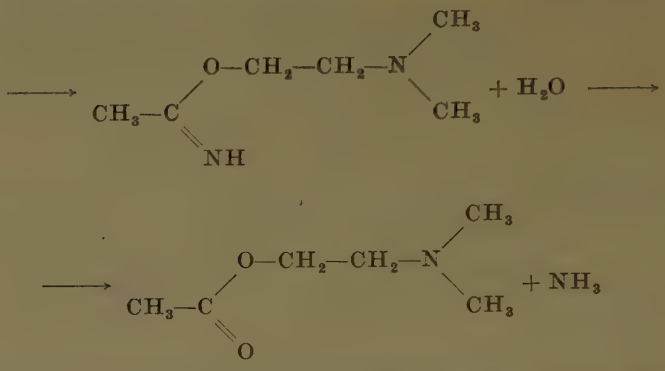
Der *Hofmann*sche Abbau von IV ist erst kürzlich von *Hromatka* und *Skopalik*[12] erneut untersucht worden und lieferte — abgesehen von dem neu als Reaktionsprodukt aufgefundenen Acetaldehyd — Tetramethyläthylendiamin und Dimethylaminoäthanol. Voraussetzung für das Eintreten des *Hofmann*schen Basenabbaues ist die Gegenwart von OH-Ionen. Ein Überschuß an NaOH war aber sicher im Acetamid-Natrium vorhanden, das aus Acetamid mit überschüssigem Natriumamid hergestellt worden war, wobei das verwendete Natriumamid bei der analytischen Hydrolyse nur 65% NH_3 ergeben hatte. Ist also durch den *Hofmann*schen Abbau einmal Dimethylaminoäthanol entstanden, so kann dieses in Gegenwart von Acetamid-Natrium oder Natriumamid mit Dimethylaminoäthylchlorid im Sinne einer *Williams*-Reaktion weiter reagieren und den Bis-[β-dimethylamino-äthyl]-äther (siehe oben) liefern.

Für die Entstehung des Dimethylaminoäthanol-acetats kommen zwei Wege in Betracht:

1. Es kann der Ester durch Verseifung eines gebildeten, mit dem Säureamid isomeren Imino-äthers entstanden sein. Das zur Verseifung des Imino-äthers benötigte Wasser entsteht beim *Hofmann*schen Abbau des quartären Piperazinderivates IV im Sinne folgender Reaktionen:



[12] *O. Hromatka* und *C. Skopalik*, Mh. Chem. **83**, 38 (1952).



2. Dimethylamino-äthanol-acetat könnte auch durch Alkoholyse des Acetamid-Natriums mit Dimethylamino-äthanol entstehen.

Es kann nicht entschieden werden, nach welcher der beiden möglichen Reaktionen der Ester tatsächlich gebildet wurde.

Zusammenfassend muß festgestellt werden, daß auch das von uns eingehend untersuchte Beispiel der Umsetzung von Natriumsalzen der Säureamide mit Dimethylaminoäthylchlorid wiederum zeigt, daß die Alkylierung von Säureamiden keine glatt verlaufende Reaktion ist. Es ist daher verständlich, daß sie bisher in der chemischen Literatur nur eine spärliche Behandlung gefunden hat. Es ist also günstiger, für die Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel II den Weg B (siehe oben) heranzuziehen, obgleich unsymmetrisch substituiertes Dialkyl-äthylendiamin schwerer zugänglich ist als β-Dialkylamino-äthylchlorid.

Das für die vorliegenden Versuche verwendete N,N-Dimethyl-äthylendiamin wurde aus Chloräthylamin und überschüssigem Dimethylamin durch Erhitzen im Autoklaven hergestellt.

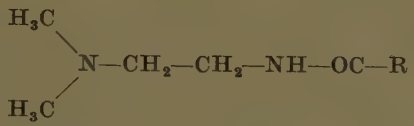
Zur Acylierung mußten Säureanhydride verwendet werden, denn Säurechloride reagieren nach *Wedekind*[13] mit aliphatischen tertiären Aminen unter intermediärer Bildung von Ketenen z. B. zu Pyronon-derivaten. Zur Acylierung wurde das Säureanhydrid mit dem asymmetrischen Amin in Benzollösung erhitzt, das überschüssige Anhydrid durch Behandlung mit Pottasche zerstört und das Reaktionsgemisch fraktioniert destilliert. Die Identifizierung der entstandenen Säureamide erfolgte durch Reindarstellung und Analyse der Pikrate. Tabelle 3 gibt eine Übersicht über Ausbeuten, Siedepunkte und Schmelzpunkte der Pikrate der auf dem Weg B erhaltenen N-β-Dimethylamino-äthylamide.

Die Jodmethylate der substituierten Säureamide ließen sich leicht und in nahezu quantitativer Ausbeute durch Erhitzen der tertiären Basen mit Jodmethyl in trockenem Aceton erhalten. Demgegenüber bereitete

[13] *E. Wedekind*, Ann. Chem. **378**, 261 (1911).

die Reindarstellung der Jodäthylate erhebliche Schwierigkeiten. Es gelang lediglich bei den ersten beiden Gliedern der homologen Reihe kristallisierte Jodäthylate zu erhalten, während die Homologen aus Aceton ölig ausfielen und trotz großer Bemühungen nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnten. Tabelle 4 enthält die Ausbeuten und Schmelzpunkte der dargestellten quartären Salze.

Tabelle 3.



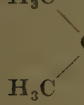
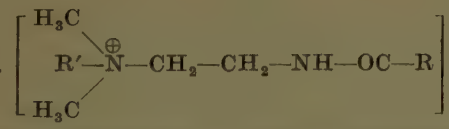
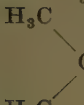
R	Ausbeute % d. Th.	Sdp.	Schmp. d. Pikrates
H	47,6	130—132° (19 Torr)	93°[14]
CH_3	64,6	117—118° (11 Torr)	115°
C_2H_5	50	124—125° (11 Torr)	117,5°
C_3H_7 (n)	49,6	135—136° (13 Torr)	91°
	44	141—141,5° (12 Torr)	88°

Tabelle 4.



R	R'			
	CH_3		C_2H_5	
	Ausbeute % d. Th.	Schmp. °	Ausbeute % d. Th.	Schmp. °
H	89	215—217	89,3	101
CH_3	81	137—138	82,5	95—97
C_2H_5	82,5	101—102	—	—
C_3H_7 (n)	90	83—84	—	—
	91	123—124	—	—

Über die pharmakologischen Eigenschaften dieser Verbindungen wird an anderer Stelle berichtet werden.

[14] Diese Verbindung ist bereits von *Hromatka* und *Skopalik*[12] dargestellt worden.

Experimenteller Teil.

A. Darstellung von N-substituierten Säureamiden durch Kondensation von β-Dimethylamino-äthylchlorid mit den Natriumsalzen aliphatischer Monocarbonsäureamide.

1. N-β-Dimethylamino-äthylacetamid.

24,3 g (0,3 Mole) sorgfältig getrocknetes Acetamid-Natrium wurden in einem 250-ml-Sulfierkolben mit 80 ml absol. Benzol unter Rühren und Rückflußkühlung bei sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit zum Sieden erhitzt. Sobald das Na-Acetamid genügend fein suspendiert war und die Mischung eine gallertartige Beschaffenheit angenommen hatte (etwa 1 Std.), wurden 32,1 g (0,3 Mole) β-Dimethylamino-äthylchlorid in 60 ml absol. Benzol aus einem Tropftrichter innerhalb von 3 Stdn. unter stetigem Rühren zugefügt. Zur Darstellung des freien β-Dimethylamino-äthylchlorids wurde das Hydrochlorid der Base im Scheidetrichter unter Eiskühlung mit überschüssiger konz. KOH versetzt und die Base 3mal mit Benzol ausgeschüttelt. Die vereinigten Benzolauszüge wurden über wasserfreiem K_2CO_3 getrocknet.

Nach dem Ende des Zutropfens wurde die Reaktionsmischung je nach dem Fortgang der Reaktion für weitere 10 bis 20 Stdn. unter kräftigem Rühren im Sieden gehalten. Zur Kontrolle des Fortganges der Reaktion wurden der Suspension von Zeit zu Zeit abgemessene Proben entnommen, filtriert, der Niederschlag mit Benzol gewaschen und der Alkali- sowie der Chloridgehalt desselben maßanalytisch bestimmt. Wenn keine weitere Zunahme des Chloridgehaltes bzw. Abnahme des Alkaligehaltes in zwei aufeinanderfolgenden Proben mehr feststellbar war, wurde die Reaktion als beendet angesehen. Mit dem Fortschreiten der Alkylierung wurde die Suspension zusehends instabiler und nach deren Beendigung war nach Abstellen der Rührung stets ein Absetzen des Niederschlages innerhalb weniger Minuten zu beobachten.

Nun wurde vom Niederschlag abgesaugt, mit 30 ml heißem Benzol nachgewaschen und das Filtrat fraktioniert destilliert.

Zunächst wurde bei normalem Druck das Benzol abdestilliert und die darin enthaltenen Basen mit benzolischer Pikrinsäurelösung vollständig gefällt und getrennt untersucht (Pikrat des Vorlaufes). Bei 10 Torr destillierten zwischen 35 und 50° 5,2 g eines farblosen Öles. Da Vorversuche ergeben hatten, daß es nicht möglich war, ein kristallisiertes Pikrat herzustellen, wurde die Fraktion I zur Auftrennung und Identifizierung durch Behandlung mit Jodmethyl bzw. Jodäthyl in quartäre Salze übergeführt (quartäre Salze der Fraktion I). Nach kurzem Absinken der Temperatur wurde eine zwischen 50 und 65° siedende Fraktion, 7,1 g, abgetrennt. Nach Fällung mit 200 ml heißgesättigter alkohol. Pikrinsäurelösung gelang es, aus dieser Fraktion mehrere kristallisierte Pikrate zu isolieren (Pikrate der Fraktion II). Nach einer geringen Zwischenfraktion ging die Hauptfraktion bei 10 Torr zwischen 114 und 119° über. Ausbeute 9,0 g (23% d. Th., berechnet als N-β-Dimethylamino-äthyl-acetamid). Zur Identifizierung wurde ein kleiner Teil dieser Fraktion mit einem geringen Überschuß benzolischer Pikrinsäurelösung gefällt (Pikrat der Fraktion III). Die Hauptmenge der öligen Basenfraktion lieferte nach längerem Stehen eine geringe Menge von Kristallen, die auf Ton abgepreßt und aus Aceton umkristallisiert, mittels Mischschmp. als Acetamid identifiziert wurden.

Pikrate des Vorlaufes: Die nach der Fällung erhaltenen Pikrate (9,8 g klebrige Kristallmasse) wurden mit 350 ml verg. Alkohol am Rückfluß

ausgekocht. Der in Alkohol unlösliche Rückstand (2,77 g) wurden bis zum konst. Zersp. aus Wasser 3mal umkristallisiert. Die reinen Kristalle (gelbe Rhomboeder) zeigten nach *Kofler* ab 230° nadelförmige Sublimationskristalle, die bei 283° u. Zers. schmolzen. Das gleiche Verhalten wies auch das Pikrat des Tetramethyl-äthylendiamins auf. Der Mischschmp. beider Pikrate zeigt keine Veränderungen gegenüber dem Zersp. der Reinsubstanzen. Aus der auf 200 ml eingeengten alkohol. Mutterlauge kristallisierten nach tagelangem Stehen 2,3 g gelber Rhomboeder. Aus absol. Methylalkohol Schmp. 131°. Zur Analyse bei 0,01 Torr und 78° getrocknet.

$C_4H_9NO_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$. Ber. C 36,15, H 3,63, N 16,86.
Gef. C 36,07, 36,05, H 3,50, 3,60, N 16,74, 16,59.

Aus der alkohol. Mutterlauge des Pikrates von $C_4H_9NO_2$ kristallisierten bei längerem Stehen 0,78 g große, braune Kristalle, die aus Aceton-Äther umkristallisiert, bei 96° schmolzen. Mischschmp. mit dem Pikrat des β-Dimethylamino-äthanols gab keine Depression.

Quartäre Produkte der Fraktion I.

1. Quaternisierung mit Jodmethyl: 2 g der Fraktion I wurden in 40 ml Aceton gelöst und mit 1,1 ml Jodmethyl versetzt. Unter spontaner Erwärmung der Lösung schieden sich sofort farblose Kristalle ab. Noch $^1/_2$ Std. am Rückfluß erwärmt, dann Abkühlen auf Eis: 3,91 g Jodmethylat. Bis zum konstanten Schmp. 165 bis 166° aus absol. Methanol 3mal umkristallisiert. Zur Analyse bei 78° und 1 Torr getrocknet.

$C_7H_{16}NO_2J$. Ber. C 31,30, H 5,81, N 5,13.
Gef. C 31,13, 31,02, H 5,96, 5,92, N 4,83, 5,12.

2. Quaternisierung mit Jodäthyl: 2 g der Fraktion I wurden in 40 ml Aceton gelöst, mit 1,3 ml Jodäthyl versetzt und $^1/_2$ Std. unter Rückflußkühlung erhitzt. Nach dem Abkühlen schied sich neben einem Öl ein weißer, kristalliner Niederschlag ab. Während sich das Öl in Aceton in der Hitze leicht löste, war der kristalline Niederschlag unlöslich und wurde aus absol. Alkohol 2mal umkristallisiert. Zersp. 277 bis 278°. Ausbeute 0,21 g. Zur Analyse wurde bei 78° und 1 Torr getrocknet.

$C_{12}H_{30}ON_2J_2$. Ber. C 30,52, H 6,38, N 5,93, J 53,76.
Gef. C 30,23, 30,29, H 6,05, 6,20, N 5,80, J 54,17.

Nach den Analysen war die Substanz das Dijodäthylat des Bis-[β-dimethylamino-äthyl]-äthers.

Das in Aceton in der Hitze leicht lösliche Öl erstarrte nach längerem Stehen auf Eis kristallin. 1,88 g, Schmp. 74°. Nach 3maligem Umkristallisieren aus wenig Aceton 0,5 g farblose Kristalle vom Schmp. 82°. Das Salz wurde bei 35° und 1 Torr getrocknet.

$C_8H_{18}NO_2J$. Ber. C 33,92, H 6,28, N 4,87, J 43,89
Gef. C 33,67, 33,65, H 6,43, 6,30, N 4,80, 4,59, J 43,89, 44,18.

Der Mischschmp. mit dem Jodäthylat des Essigsäure-β-(dimethylamino-äthyl)-esters zeigte keine Depression.

Pikrate der Fraktion II: Die aus der alkohol. Lösung ausfallenden Pikrate wurden aus 200 ml absol. Alkohol umkristallisiert. Hierbei blieb ein unlöslicher Rückstand von 1,8 g zurück, der 2mal aus je 500 ml Wasser umkristallisiert wurde. Die erhaltenen Kristalle, gelbe Rhomboeder, sublimierten

ab 225 bis 230° *(Kofler)*. Das kristallisierte Sublimat schmolz bei 282 bis 283°. Mischschmp. mit dem Pikrat des Tetramethyl-äthylendiamins blieb unverändert. Die in heißem Alkohol löslichen Pikrate kristallisierten beim Abkühlen der Mutterlauge in kettenförmig angeordneten, länglichen Rhomben aus. 3,9 g, Schmp. nach 2maligem Umkristallisieren aus Alkohol 143,5° (Pikrat 2 der Fraktion I). Die Analysensubstanz wurde bei 58° und 10 Torr getrocknet.

$C_8H_{20}N_2O \cdot 2\,C_6H_3N_3O_7$. Ber. C 38,83, H 4,23, N 18,12.
Gef. C 39,09, 39,02, H 4,25, 4,06, N 17,82, 17,63.

Sämtliche alkohol. Mutterlaugen wurden vereinigt und am Wasserbad auf 50 ml eingeengt. Beim Abkühlen fiel ein mit einzelnen Kristallnadeln durchsetztes gelbes Öl aus. Durch vorsichtiges Erwärmen wurde das Öl gelöst und die Kristalle abgetrennt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Aceton derbe gelbe Nadeln (0,03 g) vom Schmp. 145 bis 146° (im Röhrchen). Zwischen 94 und 100° Umwandlung in eine andere Modifikation vom Schmp. 146° *(Kofler)*. Zur Analyse wurde bei 58° und 12 bis 15 Torr getrocknet.

$C_4H_9NO \cdot C_6H_3N_3O_7$. Ber. C 38,00, H 3,80, N 17,68.
Gef. C 38,45, H 3,84, N 17,90.

Schließlich wurde die alkohol. Mutterlauge zur Trockene gebracht. Der ölige Rückstand erstarrte bei längerem Stehen im Eisschrank kristallin und wurde mehrmals aus Aceton unter tropfenweisem Zusatz von Äther bis zum konstantem Schmp. 96° umkristallisiert. Zur Analyse wurde bei 58° und 12 bis 15 Torr getrocknet.

$C_4H_{11}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$. Ber. C 37,73, H 4,43.
Gef. C 37,96, 37,97, H 4,27, 4,52.

Mischschmp. mit dem Pikrat des Dimethylamino-äthanols erwies die Identität beider Substanzen. Ausbeute an schmelzpunktsreinem Pikrat 7,24 g (7,5% d. Th.).

Pikrat der Fraktion III: Das aus Benzol ölig ausfallende Pikrat kristallisierte bei — 5°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus absol. Alkohol kleine verfilzte Nadeln, die nach vorherigem Sintern bei 115° schmolzen. Nach der Analyse war die Verbindung das Pikrat des gesuchten N-β-Dimethylamino-äthyl-acetamids.

$C_6H_{14}N_2O \cdot C_6H_3N_3O_7$. Ber. C 40,11, H 4,77.
Gef. C 40,63, 40,38, H 4,85, 4,92.

2. Synthese des Bis-[β-dimethylamino-äthyl]-äthers aus β,β'-Dichlordiäthyläther und Dimethylamin.

13 g β,β'-Dichlordiäthyläther, 20 g Dimethylamin und 8 ml absol. Benzol wurden im Bombenrohr 1 Std. auf 60° und weitere 15 Stdn. auf 140° erhitzt. Bombeninhalt in Salzsäure aufgenommen, vom Benzol getrennt und nach Zusatz von überschüssiger NaOH 7mal mit Äther extrahiert. Getrocknete Ätherlösung eindampfen, Rückstand destillieren.

I. Vorlauf $Sdp._{760}$: 80 bis 104°, 2,75 g.
II. Fraktion $Sdp._{760}$: 114 bis 115°, 3,60 g.
III. Fraktion $Sdp._{760}$: 164 bis 168°, 1,00 g.

Fraktion II war nahezu reines N-Methyl-morpholin (Sdp. 114°). Ausbeute 40% d. Th. Als Pikrat vom Schmp. 227° identifiziert. Zur Analyse wurde 2 Stdn. bei 100° und 12 Torr getrocknet.

$C_5H_{11}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$. Ber. C 40,00, H 4,26, N 16,95.
Gef. C 39,97, 40,19, H 4,16, 4,16, N 17,07, 17,12.

Mischschmp. mit Methylmorpholin-pikrat gab keine Depression. Fraktion III wurde in Methanol gelöst und mit alkohol. Pikrinsäure gefällt. Das Pikrat wurde 2mal aus Alkohol umkristallisiert: Nadeln vom Schmp. 143°. Ausbeute 2 g. Zur Analyse wurde bei 58° und 12 Torr getrocknet.

$C_8H_{20}N_2O \cdot 2\,C_6H_3N_3O_7$ Ber. C 38,83, H 4,23, N 18,12.
Gef. C 39,09, 39,02, H 4,25, 4,06, N 17,82, 17,92.

Demnach war Fraktion III Bis-[β-dimethylamino-äthyl]-äther. Ausbeute 7% d. Th.

3. N-β-Dimethylamino-äthyl-formamid.

Arbeitsweise analog Reaktion 1.

Ansatz: 6,7 g (0,1 Mol) Formamid-Na, 0,1 Mol β-Dimethylamino-äthylchlorid. Reaktionszeit: 48 Stdn.

Bei der Fraktionierung wurden lediglich 2 niedrigsiedende Fraktionen isoliert ($Sdp._{760}$ 80 bis 110° und $Sdp._{760}$ 118 bis 125°). Das gesuchte β-Dimethylamino-äthyl-formamid entstand nicht.

4. N-β-Dimethylamino-äthyl-propionamid.

Ansatz: 25,6 g Propionamid-Na, 29,2 g β-Dimethylamino-äthylchlorid. Reaktionszeit: 40 Stdn.

1. Fraktion: ($Sdp._{11-12}$ 71 bis 73°), 5,0 g (16,1% d. Th. Bis-[β-dimethylamino-äthyl]-äther). Identifizierung als Pikrat (Schmp. 143,5°).

2. Fraktion: ($Sdp._{11-12}$ 122 bis 124°), 14,4 g (37,2% d. Th., berechnet auf N-β-Dimethylamino-äthyl-propionsäureamid). Identifizierung als Pikrat, Kristalle vom Schmp. 116° aus Aceton-Äther. Die Analysensubstanz wurde bei 78° und 10 Torr getrocknet.

$C_7H_{16}N_2O \cdot C_6H_3N_3O_7$. Ber. C 41,82, H 5,13, N 18,76.
Gef. C 41,97, 41,98, H 5,10, 5,16, N 18,65.

Mischschmp. mit dem Pikrat des N-β-Dimethylamino-äthyl-propionsäureamids, dargestellt durch Acylierung des asymm. Dimethyläthylendiamins mit Propionsäureanhydrid zeigt keine Depression.

5. N-β-Dimethylamino-äthyl-butyramid.

Ansatz: 10,9 g (0,1 Mole) Butyramid-Na, 10,8 g β-Dimethylamino-äthylchlorid. Reaktionszeit: 30 Stdn.

1. Fraktion: ($Sdp._{15-16}$ bis 78°) 5,8 g Nebenprodukte.

2. Fraktion: ($Sdp._{11-12}$ 98 bis 120°) 1,7 g Butyramid, aus Benzol farblose Blättchen vom Schmp. 115 bis 116°.

3. Fraktion: ($Sdp._{11-12}$ 126 bis 132°), 3,75 g (23,7% d. Th., berechnet auf N-β-Dimethylamino-äthyl-butyramid). Identifizierung als Pikrat, Schmp. 90 bis 91° aus Aceton-Äther. Mischschmp. mit dem Pikrat des N-β-Dimethylamino-äthyl-butyramids, dargestellt durch Acylierung des asymm. Dimethyläthylendiamins mit Buttersäureanhydrid bewies die Identität beider Substanzen.

6. N-β-Dimethylamino-äthyl-isovaleramid.

Ansatz: 12,3 g (0,1 Mol) Isovaleramid-Na, 10,8 g N-β-Dimethylamino-äthylchlorid. Reaktionszeit: 10 Stdn.

1. Fraktion: ($Sdp._{11-12}$ 73 bis 75°) 3,31 g (41,4% d. Th. Bis-[β-dimethylamino-äthyl]-äther). Identifizierung als Pikrat vom Schmp. 143,5°.

2. Fraktion: ($Sdp._{11-12}$ 125 bis 128°) 1,0 g (9,9% d. Th. Isovaleramid), Schmp. 135° aus Benzol.

3. Fraktion: ($Sdp._{9-10}$ 133 bis 135°) 3,64 g (21,1% d. Th., berechnet auf N-β-Dimethylamino-äthyl-isovaleramid). Identifizierung als Pikrat. Schmp. 87° aus Aceton-Äther. Mischschmp. mit dem Pikrat des N-β-Dimethylamino-äthyl-isovaleramids erwies die Identität beider Verbindungen.

7. N,N-Dimethyl-äthylendiamin.

23,2 g (0,2 Mole) gepulvertes, über P_2O_5 getrocknetes β-Chlor-äthylamin-hydrochlorid, 30 ml Methanol und 22,5 g (0,5 Mole) Dimethylamin wurden in einem Jenaer Glasautoklaven 5 Stdn. im Wasserbad auf 70° erhitzt. Die entstandene braune Lösung wurde eingedampft, der ölige Rückstand mit KOH versetzt und mit Äther im Extraktionsapparat erschöpfend 15 Stdn. extrahiert. Nach Trocknung des Ätherextraktes mit K_2CO_3 wurde eingedampft und der Rückstand fraktioniert, wobei das N,N-Dimethyl-äthylendiamin bei 105 bis 108° überging. Ausbeute 9,7 g (55,1% d. Th.).

B. Darstellung der N-substituierten Säureamide durch Acylierung von N,N-Dimethyl-äthylendiamin mit Säureanhydriden.

8. N-β-Dimethylamino-äthyl-acetamid aus Essigsäureanhydrid und N,N-Dimethyl-äthylendiamin.

4,4 g (0,05 Mole) N,N-Dimethyl-äthylendiamin wurden in 15 ml absol. Benzol mit 6,0 g Essigsäureanhydrid versetzt, wobei die Reaktion unter spontaner Erwärmung einsetzte. Nach 12 Stdn. wurde das Reaktionsgemisch zur Zerstörung des überschüssigen Essigsäureanhydrids mit gesätt. Pottaschelösung geschüttelt, die Benzolschicht im Scheidetrichter abgetrennt und die Pottaschelösung noch 3mal mit je 10 ml Benzol ausgeschüttelt. Die Benzolextrakte wurden vereinigt, mit Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Bei der fraktionierten Destillation des öligen Rückstandes destillierte das gesuchte Produkt bei 117 bis 118° und 10 bis 11 Torr. Farbloses Öl, 4,2 g (65% d. Th.).

Pikrat: 0,8 g N-β-Dimethylamino-äthyl-acetamid wurden in 2 ml Aceton gelöst und in der Siedehitze mit einer heißen Lösung von 1,5 g Pikrinsäure in 10 ml Aceton versetzt. Da zunächst keine Fällung eintrat, wurde tropfenweise warmer Äther bis zur Trübung zugesetzt und langsam abkühlen gelassen. Das anfangs ölige Pikrat erstarrte bald kristallin. 1,8 g (85% d. Th.). Nach Umkristallisieren aus Äther-Aceton und absol. Alkohol feine gelbe Nadeln, Schmp. 115° nach vorherigem Sintern. Der Mischschmp. mit dem Pikrat des durch Alkylierung von Acetamid dargestellten N-β-Dimethylamino-äthyl-acetamids (siehe oben) erwies die Identität der beiden Verbindungen. Zur Analyse wurde bei Zimmertemp. und 0,1 Torr getrocknet.

$C_6H_{14}N_2O \cdot C_6H_3N_3O_7$. Ber. C 40,11, H 4,77.
Gef. C 40,71, 40,78, H 4,91, 4,90.

9. N-β-Dimethylamino-äthyl-propionamid aus Propionsäureanhydrid und N,N-Dimethyl-äthylendiamin.

Arbeitsweise analog Reaktion 8. Ansatz: 4,4 g (0,05 Mole) asymm. Dimethyläthylendiamin, 10 g Propionsäureanhydrid. $Sdp._{12}$ 124 bis 125°, farbloses Öl, 3,6 g (50% d. Th.). Pikrat, Schmp. 117,5° aus Aceton-Äther. Der Mischschmp. mit dem Pikrat des durch Alkylierung von Propionamid dargestellten N-β-Dimethylamino-äthyl-propionamids (siehe oben) gab keine Depression.

10. N-β-Dimethylamino-äthyl-butyramid aus Buttersäureanhydrid und N,N-Dimethyl-äthylendiamin.

Ansatz: 4,4 g (0,05 Mole) asymm. Dimethyl-äthylendiamin, 11 g Buttersäureanhydrid. $Sdp._{12-13}$ 135 bis 136°. Farbloses Öl. 3,92 g (49,6% d. Th.). Pikrat aus Aceton-Äther gelbe Kristalle, Schmp. 91° *(Kofler)*. Zur Analyse wurde bei 35° und 0,1 Torr getrocknet.

$C_8H_{18}N_2O \cdot C_6H_3N_3O_7$. Ber. C 43,40, H 5,46.
Gef. C 43,38, 43,37, H 5,45, 5,41.

11. N-β-Dimethylamino-äthyl-isovaleramid aus Isovaleriansäureanhydrid und N,N-Dimethyl-äthylendiamin.

Ansatz: 4,4 g (0,05 Mole) asymm. Dimethyläthylendiamin, 12,25 g Isovaleriansäureanhydrid. $Sdp._{11-12}$ 141 bis 141,5°, 3,77 g (44% d. Th.). Pikrat aus Aceton-Äther, Schmp. 88° *(Kofler)*. Zur Analyse wurde bei Zimmertemp. und 0,1 Torr getrocknet.

$C_9H_{20}N_2O \cdot C_6H_3N_3O_7$. Ber. C 44,88, H 5,77, N 17,45.
Gef. C 44,98, 44,99, H 5,75, 5,66, N 17,30, 17,40.

C. Jodalkylate der N-substituierten Säureamide.

12. Jodmethylat des N-β-Dimethylamino-äthyl-formamids.

1,16 g (0,01 Mol) N-β-Dimethylamino-äthyl-formamid wurden in 50 ml absol. Aceton mit 1,0 ml Methyljodid versetzt. Sofort fiel ein weißer Niederschlag des quartären Salzes aus. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde unter Feuchtigkeitsausschluß und Rückflußkühlung 30 Min. am Wasserbad gekocht. Nach Abkühlung farblose Kristalle, 2,3 g (89% d. Th.), Schmp. 215 bis 217°. Die Analysensubstanz wurde bei 78° und 10 Torr getrocknet.

$C_5H_{12}N_2O \cdot CH_3J$. Ber. C 27,91, H 5,85. Gef. C 27,78, H 5,75.

13. Jodäthylat des N-β-Dimethylamino-äthyl-formamids.

Arbeitsweise analog Reaktion 12. Ansatz: 0,8 g N-β-Dimethylamino-äthyl-formamid, 1 ml Äthyljodid, Reaktionszeit: 30 Min. bei Siedehitze. Farblose Kristalle. 1,67 g (89,3% d. Th.), Schmp. 101°. Umkristallisiert aus Aceton. Zur Analyse wurde bei 78° und 12 bis 15 Torr getrocknet.

$C_5H_{12}N_2O \cdot C_2H_5J$. Ber. C 30,89, H 6,29.
Gef. C 30,39, 30,26, H 6,30, 6,14.

14. Jodmethylat des N-β-Dimethylamino-äthyl-acetamids.

Ansatz: 2,6 g (0,02 Mole) N-β-Dimethylamino-äthyl-acetamid, 1,5 ml Jodmethyl. Reaktionszeit: 30 Min. bei Siedehitze. Farblose Kristallbüschel,

4,4 g (80,8% d. Th.). Schmp. im zugeschmolzenen Röhrchen 137 bis 138°. Umkristallisiert aus Aceton. Zur Analyse bei 58° und 1 Torr getrocknet.

$C_6H_{14}N_2O \cdot CH_3J$. Ber. C 30,89, H 6,29.
Gef. C 30,61, 30,99, H 6,26, 6,46.

15. Jodäthylat des N-β-Dimethylamino-äthyl-acetamids.

Ansatz: 2,6 g (0,02 Mole) N-β-Dimethylamino-äthyl-acetamid, 2 ml Jodäthyl. Reaktionszeit: 2 Stdn. bei Siedehitze. Farbloses Öl, geht beim Abkühlen wieder in Lösung. Durch Überschichten mit absol. Äther 4,72 g Kristalle (82,3% d. Th.). Schmp. der gut getrockneten Substanz 95 bis 97° im zugeschmolzenen Röhrchen. Zur Analyse wurde bei 78° und 12 Torr über P_2O_5 getrocknet.

$C_6H_{14}N_2O \cdot C_2H_5J$. Ber. C 33,57, H 6,69.
Gef. C 33,48, 33,35, H 6,55, 6,60.

16. Jodmethylat des N-β-Dimethylamino-äthyl-propionamids.

Ansatz: 1,0 g N-β-Dimethylamino-äthyl-propionamid, 1,0 g Methyljodid. Lösungsmittel: Absol. Äther. Reaktionszeit: 2 Stdn. bei Siedehitze. Ölige Fällung erstarrt im Eisschrank. 1,65 g (82,5% d. Th.) aus absol. Alkohol, Schmp. 101 bis 102°. Die Analysensubstanz wurde bei 58° und 0,1 Torr getrocknet.

$C_7H_{16}N_2O \cdot CH_3J$. Ber. C 33,57, H 6,69, J 44,35.
Gef. C 33,52, 33,72, H 6,70, 6,59, J 44,67, 44,64.

17. Jodmethylat des N-β-Dimethylamino-äthyl-butyramids.

Ansatz: 1,58 g (0,01 Mol) N-β-Dimethylamino-äthyl-butyramid, 0,7 ml Methyljodid. Lösungsmittel: Absol. Äther. Reaktionszeit: 1 Std. Kristalline Fällung, 2,7 g (90% d. Th.). Schmp. 83 bis 84° *(Kofler)*. Zur Analyse bei 58° und 1 Torr getrocknet.

$C_8H_{18}N_2O \cdot CH_3J$. Ber. C 36,00, H 7,05, J 42,27.
Gef. C 35,72, 35,70, H 6,89, 7,02, J 42,67, 42,58.

18. Jodmethylat des N-β-Dimethylamino-äthyl-isovaleramids.

Ansatz: 1,5 g N-β-Dimethylamino-äthyl-isovaleramid, 0,7 ml Methyljodid, Lösungsmittel: Absol. Äther, Reaktionszeit: 24 Stdn. (Zimmertemp.). 2,5 g (91,2% d. Th.). Aus absol. Alkohol farblose Plättchen vom Schmp. 123 bis 124°. Zur Analyse bei 58° und 0,1 Torr getrocknet.

$C_9H_{20}N_2O \cdot CH_3J$. Ber. C 38,22, H 7,05, J 40,39.
Gef. C 38,02, 38,20, H 7,10, 7,15, J 40,72, 40,60.

Sämtliche Analysen wurden von Herrn Dr. *H. Wagner* im Mikroanalytischen Laboratorium des I. Chemischen Universitätslaboratoriums ausgeführt.

Glimmlichtelektrolyse XXIII.

Zur Ermittlung des Grenzwertes für die Bildung des Wasserstoffperoxydes.

Von

W. Kohl und **A. Klemenc.**

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 31. Jan. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 12. Febr. 1953.)

Bei der Glimmlichtelektrolyse (G. E.) aller Elektrolytlösungen bildet sich stets Wasserstoffperoxyd. Dieses kann mit oxydierbaren Elektrolyten selbst reagieren oder es bildet sich ein stationärer Zustand aus, bei dem ebenso viel Wasserstoffperoxyd gebildet als zerstört wird. Es hat sich als notwendig ergeben, die Bildungsgeschwindigkeit von Wasserstoffperoxyd in einem Zeitpunkt zu kennen, in dem sein Gehalt noch sehr klein ist, also zur Zeit $t \to 0$. Es werden drei verschiedene Methoden verwendet, die alle den gleichen Wert geben. Die Bildung von Perphosphorsäuren ist bei der G. E. sehr wahrscheinlich.

Bei der Glimmlichtelektrolyse (G. E.) von wäßrigen Lösungen bildet sich stets Wasserstoffperoxyd. Dieses kann mit den in der Lösung befindlichen oxydierbaren Stoffen reagieren oder nach seiner Bildung sekundär wieder zerfallen. Bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure z. B. bilden sich drei Oxydationsprodukte, Wasserstoffperoxyd (s_1), Carosäure (s_2) und die Peroxy-dischwefelsäure (s_3). Die Menge an Wasserstoffperoxyd ist von der anwesenden Schwefelsäure unabhängig, da sie sich auch in ganz reinem Wasser und anderen Elektrolytlösungen bildet. Die Konzentration der Oxydationsprodukte in der Schwefelsäure kann aber nur einen bestimmten Wert erreichen, da die G. E. diese auch zerstört. Es bildet sich nach einiger Zeit ein *stationärer* Zustand[1] aus, in

[1] Übersichtlich beschrieben bei *A. Klemenc*, Mh. Chem. **75**, 42 (1944); **76**, 38 (1944).

dem ebenso viel gebildet wie zersetzt wird. Es interessiert die gebildete Menge des Wasserstoffperoxyds zur Zeit $t \to 0$. Die Auffindung dieses Wertes kann nach folgenden Überlegungen erfolgen:

OH-Radikale, die Oberfläche treffend, werden an dieser adsorbiert. Die Reaktion der adsorbierten Radikale zu Wasserstoffperoxyd

$$2\,OH = H_2O_2 \qquad (1)$$

erfolgt an der Oberfläche, so nehmen wir an, praktisch unendlich rasch, wodurch sich niemals eine Sättigung an OH-Radikalen an dieser einstellen kann. Sind oxydierbare Elektrolyte vorhanden, z. B. Fe^{II}-Salze, so erfolgt der Vorgang $Fe^{++} + OH = Fe^{+++} + OH^-$ ebenfalls sehr rasch; in einem solchen Falle kann natürlich kein Wasserstoffperoxyd gebildet werden.

Wird in einem bestimmten System, das keine oxydierbaren Elektrolyte enthält, der Gehalt an gebildetem Wasserstoffperoxyd gegen die Zeit t aufgetragen, so findet man die maximal mögliche Bildung durch Extrapolation einer experimentell aufgenommenen Kurve auf die Zeit $t \to 0$. Die Berechtigung dieser Extrapolation wird in einer folgenden Arbeit ausgeführt.

Der Mechanismus der Zersetzung des Wasserstoffperoxyds ist noch nicht bekannt. Man kann jedoch sagen, daß es wahrscheinlich thermische Effekte sein werden. Ein Hinweis dafür läge vielleicht in der experimentell festgestellten Unabhängigkeit der Werte für s_1/o_c von der Stromstärke i. Aus der Gl. (1) folgt:

$$d(H_2O_2)/dt = k\,[OH]^2 = k'\,i^2.$$

Die thermisch im Glimmbogen gebildete Wärme ist ebenfalls proportional i^2, was für die Zersetzung maßgebend ist. Das Verhalten der Chlorsäure und Chlorate ist ebenfalls auf thermische Einwirkung zurückzuführen[2].

1. *Verdünnte Schwefelsäure.* Hier bilden sich die oben angegebenen Oxydationsprodukte. Je verdünnter die Säure, um so geringer ist der Anteil an Carosäure und Peroxy-dischwefelsäure.

2. *Besonders geeignet ist eine Cer(IV)-Sulfatlösung.* Cer(IV)-Salze werden durch Wasserstoffperoxyd zu Cer(III)-Salzen reduziert, während etwa gebildete Perschwefelsäure keine Wirkung auf Ce(IV)-Salz ausübt. Man braucht also nur nach erfolgter Elektrolyse den gefundenen Wert für $S = s_1$ zu setzen und erhält, nach Berücksichtigung der angewendeten Coulomb, den gesuchten Wert s_1/o_c.

Sind diese Überlegungen richtig, so müssen alle zwei Methoden den gleichen Wert ergeben. Das hat sich experimentell auch innerhalb der möglichen Fehlerquellen ($\pm$ 0,1) ergeben.

Die Bedeutung der verwendeten Zeichen: o_c ist das Maß für die

[2] *A. Klemenc* und *R. Eder*, Z. physik. Chem., Abt. A **179**, 1 (1937).

aufgewendeten Coulomb (Cb) in Milliliter Sauerstoff, S ist die gesamte Menge Sauerstoff in Milliliter, die vom oxydierbaren Stoff in 250 ml Lösung aufgenommen werden. In der Schwefelsäure z. B. ist $S = s_1 + s_2 + s_3$.

I.

Experimentelles.

Der für diese Versuche verwendete Apparat wird in einer folgenden Arbeit angegeben werden.

Analytisches. a) Die Bestimmung des Wasserstoffperoxyds in einer Carosäure und Peroxy-dischwefelsäure enthaltenden Lösung erfolgt nach *Bayer* und *Villiger*[3].

b) Die Gehaltsbestimmung der verwendeten Cer(IV)-Sulfatlösung erfolgt nach Ansäuern mit verd. Schwefelsäure und Zugabe einer gemessenen Eisen(II)-Sulfatlösung durch anschließende Rücktitration des nicht verbrauchten Eisen(II)-Sulfats mit Permanganat. Die quantitative Bestimmung des Reduktionsproduktes (Cer(III)-Ion) erfolgt nach der Methode von *Browning* und *Palmer*[4] in der Modifikation von *Weiß* und *Sieger*[5]. Ein aliquoter Teil der Lösung wird nach dem Versuch mit Kaliumhexacyano-Eisen(III) und Natronlauge versetzt. Hierbei wird gebildetes Cer(III)-Ion zu Cer(IV)-Ion oxydiert. Das in alkalischer Lösung ausfallende Cer(IV)-Hydroxyd wird durch einen Sintertiegel langsam abgesaugt. Das Filtrat wird angesäuert und das gebildete Kaliumhexacyano-Eisen(II) nach *de Haen*[6] mit Kaliumpermanganatlösung bestimmt. Der ursprüngliche Gehalt der Kaliumhexacyano-Eisen(III)-lösung an Kaliumhexacyano-Eisen(II) wird durch eine Blindprobe bestimmt.

Während Wasserstoffperoxyd Cer(IV)-Salzlösungen reduziert, wirkt Persulfat auf Cer(III)-Salze in saurer Lösung besonders in der Wärme oxydierend. Das dürfte der Grund sein, daß der Wert in der Tabelle 1 in V. 2 etwas niedriger ist. In V. 1 ist die Schwefelsäurekonzentration sehr gering, demnach gebildete Perschwefelsäure ebenfalls verschwindend niedrig, nicht so im V. 2.

II.

Bildung einer Perphosphorsäure bei der Glimmlichtelektrolyse.

Man hat sich schon frühzeitig bemüht, Perphosphorsäure durch Elektrolyse herzustellen. *Luckow*[7] gibt an, daß bei der Elektrolyse der Phosphorsäure keine Veränderung zu beobachten ist. Zu gleichen Ergebnissen kommen *Fichter* und Mitarbeiter[8] sowie *Schenk* und *Rehaag*[9].

[3] *A. Bayer* und *V. Villiger*, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 853 (1901).
[4] *Ph. E. Browning* und *H. E. Palmer*, Z. anorg. Chem. **59**, 71 (1908).
[5] *L. Weiß* und *H. Sieger*, Z. analyt. Chem. **113**, 318 (1938).
[6] *E. de Haen*, Ann. Chem. **90**, 160 (1854).
[7] *C. Luckow*, Z. analyt. Chem. **19**, 12 (1880).
[8] *F. Fichter* und *J. Müller*, Helv. Chim. Acta **1**, 297 (1918). — *F. Fichter* und *Rius y Miro*, ibid. **2**, 3 (1919). — *F. Fichter* und *K. Kestenholz*, ibid. **23**, 209 (1940).
[9] *P. W. Schenk* und *H. Rehaag*, Z. anorg. Chem. **233**, 403 (1937).

Bei der G. E. erhält man jedoch bei steigender Konzentration deutlich eine Erhöhung des Wertes s_1/o_c. Das könnte zunächst so gedeutet werden, daß sich neben Wasserstoffperoxyd eine geringe Menge Persäure bildet. Anderseits besitzt die Phosphorsäure eine gewisse stabilisierende Wirkung auf Wasserstoffperoxyd[10] und es wäre denkbar, daß der erhöhte Oxydationswert s_1/o_c auf diese zurückzuführen wäre, um so mehr, als es nicht gelungen ist, durch eine von *Fichter* angegebene Reaktion Per-

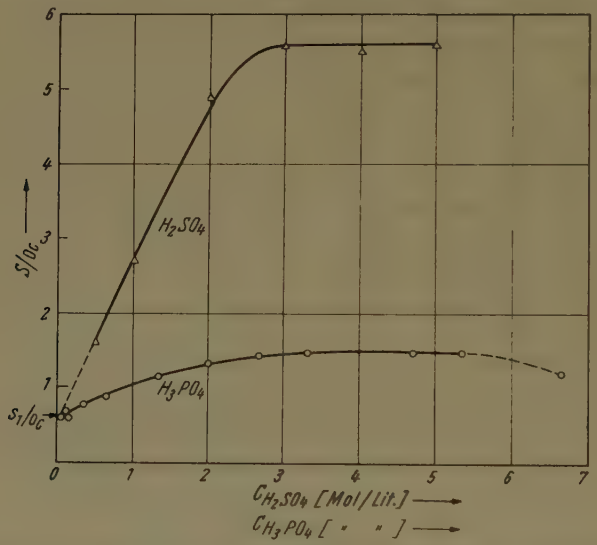


Abb. 1. Konzentrationsabhängigkeit des Wertes S/o_c für Schwefelsäure und Phosphorsäure. 60 mA, 1 Std.

phosphorsäure nachzuweisen. Allerdings gelten die von *Fichter* angegebenen Reaktionen für konzentriertere Lösungen; bei unseren Versuchen kann der Gehalt an Perphosphorsäure nur niedrig sein.

Wird in einer Phosphorsäurelösung nach der Elektrolyse der Gesamtoxydationswert bestimmt (Zugabe von Eisen(II)-Sulfat und Rücktitration mit Permanganat), anderseits Wasserstoffperoxyd (Titration der sauren Lösung mit Kaliumpermanganat), so ist eine gewisse Differenz festzustellen, die auf die Anwesenheit einer Perphosphorsäure schließen läßt. Die folgenden experimentellen Daten seien als ein Beispiel von vielen angeführt.

0,6 Mol/l, Versuchsdauer 1 Std., Strom 60 mA;
500 Volt, 156 Cb, $o_c = 9{,}06$;
Gesamtoxydation $S/o_c = 1{,}11$;

[10] *W. Machu*, Das Wasserstoffperoxyd und die Perverbindungen, S. 195. Wien: Springer-Verlag, 1951.

Wasserstoffperoxyd $s_1/o_c = 0{,}97$;
Differenz 0,14.

Stets erhält man eine positive Differenz.

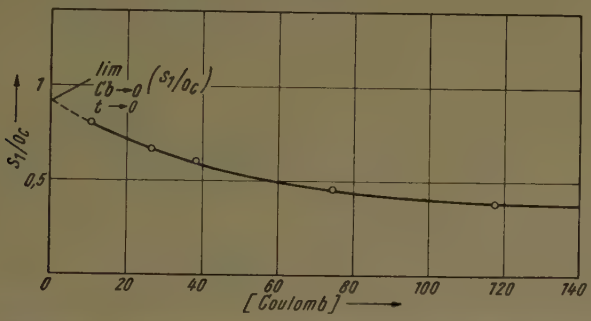


Abb. 2. Abhängigkeit des Wertes s_1/o_c von der Coulombzahl für 0,36 mol. Schwefelsäure, 60 mA.

III.

1. *Versuche mit Schwefelsäure und Phosphorsäure.* Abhängigkeit von der Konzentration der Elektrolyte. In der Abb. 1 ist der Wert von s_1/o_c

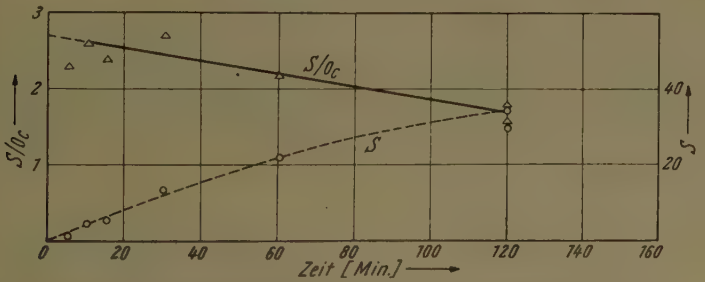


Abb. 3. Grenzwertbestimmung bei einer 1 mol. Schwefelsäure, 60 mA.

gegen die Konzentration aufgetragen. Man erhält, da an der Stelle $c = 0$, $S = s_1$ ist,

$$\lim (s_1/o_c) = 0{,}6 \qquad c_{H_2SO_4} \to 0 \qquad c_{H_3PO_4} \to 0 \qquad (2)$$

Man sieht, die Extrapolation auf $c \to 0$ liefert für beide Säuren den gleichen Wert.

2. *Abhängigkeit von der Zeit.* In der Abb. 2 ist die Menge des gebildeten Wasserstoffperoxyds als s_1/o_c in Abhängigkeit von den aufgewendeten Cb (also in Abhängigkeit von der Zeit) eingetragen.

Aus der Kurve ergibt sich somit

$$\left(\begin{matrix}\lim_{t \to o} \\ \mathrm{Cb} \to o\end{matrix} s_1/o_c\right)_{H_2SO_4} = 0{,}93. \qquad (3)$$

Aus dem Vergleich der Werte Gl. (2) und (3) sieht man, daß die Extrapolation auf $c \to 0$ nicht den gleichen Wert liefert wie die auf $t \to 0$. Das ist verständlich, weil ersterer Wert ein System betrifft, das sich bereits im stationären Zustand befindet oder nicht weit davon entfernt ist (1 Std. Versuchsdauer), während im letzten Falle die Extrapolation sich auf einen Zustand bezieht, in dem noch kein Wasserstoffperoxyd vorhanden ist. Man kann vermuten, daß auch für die Phosphorsäure

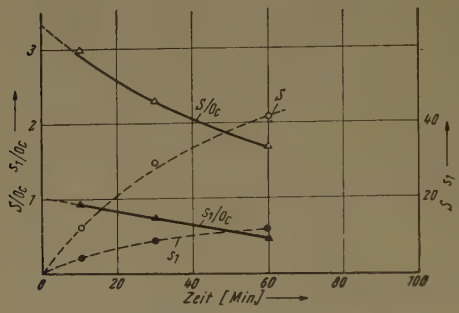


Abb. 4. Grenzwertbestimmung bei einer 1 mol. Schwefelsäure, 150 mA.

$$\left(\lim_{\substack{t \to o \\ Cb \to o}} s_1/o_c\right)_{H_3PO_4} = 0{,}93$$

gelten wird. Es ergäbe sich demnach für den Gehalt an *Perphosphorsäure* (siehe oben) bei Stromstärke 60 mA (Abb. 6)

$$(S/o_c)_{H_3PO_4} = 2{,}3 - 0{,}9 = 1{,}4.$$

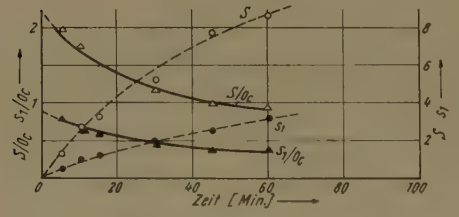


Abb. 5. Grenzwertbestimmung bei einer 0,36 mol. Schwefelsäure, 60 mA.

3. *Reduktion der Cer(IV)-Sulfatlösung.* Menge 250 ml, Versuchsdauer 1 Std., Strom 60 mA, 480 Volt, Druck 12 Torr (Tabelle 1).

Ergebnis: Bei den konstant gehaltenen experimentellen Bedingungen, Strom 60 mA, 480 Volt, Druck 12 bis 14 Torr:

Elektrolyt:	Schwefelsäure	Phosphorsäure	Cer(IV)-Sulfat
s_1/o_c:	$0{,}9_3$	$(0{,}9_3)$	$0{,}8_6$

Man sieht, daß der nach verschiedenen Methoden bestimmte Wert $s_1/o_c = 0{,}9_2$ beträgt. Dieser Wert ändert sich nur unwesentlich, wenn man eine zweieinhalbmal größere Stromstärke verwendet.

4. *Einfluß der Säuren auf den Wert von S/o_c (Gesamtoxydation!).*

Tabelle 1.

V.	$Ce^{IV}(SO_4)_2$ Mol/l	H_2SO_4 Mol/l	Cb	o_c	$S = s_1$	s_1/o_c
1	0,073	0,36	163	9,46	9,17	0,97
2	0,047	1,0	159	9,21	6,42	0,70

In den Abbildungen 3 bis 6 sind weitere Untersuchungen über den Grenzwert S/o_c ohne Zersetzung eingetragen. Man findet

$$\left(\lim_{\substack{t\to o\\ Cb\to o}} S/o_c\right)_{\substack{60\text{ mA}\\ 1\text{ m }H_2SO_4}} = 2{,}7 \qquad \left(\lim_{\substack{t\to o\\ Cb\to o}} S/o_c\right)_{\substack{150\text{ mA}\\ 1\text{ m }H_2SO_4}} = 3{,}3 \qquad \left(\lim_{\substack{t\to o\\ Cb\to o}} S/o_c\right)_{\substack{60\text{ mA}\\ 0{,}36\text{ m }H_2SO_4}} = 2{,}2$$

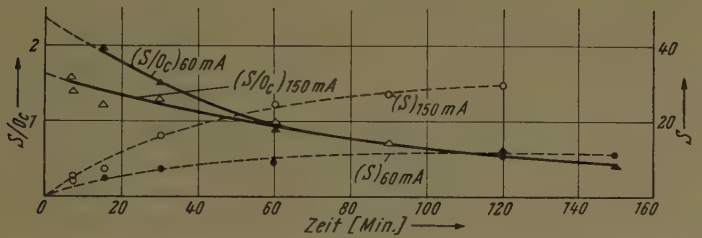


Abb. 6. Grenzwertbestimmung bei einer 0,67 mol. Phosphorsäure, 60 und 150 mA.

Für Wasserstoffperoxyd:

$$\left(\lim_{\substack{t\to o\\ Cb\to o}} s_1/o_c\right)_{\substack{60\text{ mA}\\ 0{,}36\text{ m }H_2SO_4}} = 0{,}93 \qquad \left(\lim_{\substack{t\to o\\ Cb\to o}} s_1/o_c\right)_{\substack{150\text{ mA}\\ 1\text{ m }H_2SO_4}} = 1{,}0$$

Letzteres Ergebnis ist notwendig, denn nach den obigen Ausführungen muß die gebildete Menge Wasserstoffperoxyd zur Zeit $t \to 0$ vom Elektrolyten unabhängig sein und man sieht aber auch, daß die Menge von der Stromstärke unabhängig ist (vgl. die Bemerkungen oben S. 366).

Der Grenzverlauf der Aktivitätskoeffizienten binärer Gemische.

Von

A. Huber, Wien.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 26. Febr. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 12. März 1953.)

Die mathematischen Grundlagen für die nach der *Gibbs-Duhem-Margules*schen Differentialgleichung möglichen verschiedenen Typen des Grenzverhaltens der Aktivitätskoeffizienten und Partialdrücke werden besprochen. Diese Typen werden für den Bereich $x_1 \to 0$, $x_2 \to 1$ durch analytische Entwicklungen und graphische Darstellungen von $\ln f_1$ und $\ln f_2$ sowie p_1 und p_2 charakterisiert.

Wie *L. Ebert* und Mitarbeiter durch theoretische Betrachtungen und durch besonders sorgfältig ausgeführte Messungen gezeigt haben[1], kann der *Margules*sche Ansatz für eine Lösung der *G.-D.-M.*-Gleichung bei manchen binären Systemen zu so beträchtlichen Widersprüchen mit der Erfahrung führen, daß man gegen seine allgemeine Verwendbarkeit berechtigte Bedenken haben muß. Der begreifliche Wunsch nach geschlossenen analytischen Ausdrücken für die Aktivitätskoeffizienten bzw. für die Partialdrücke, mit denen weitere mathematische Operationen bequemer auszuführen sind, als wenn jene numerisch oder graphisch gegeben sind, hat indessen neulich Herrn *D. Kamke* zu dem Versuch einer „Katalogisierung zusammengehöriger Total-Partialdruckkurven" geführt[2]. Ob sich aber diese Methode in der Praxis bewährt, scheint sehr zweifelhaft zu sein, und der Autor hat es leider unterlassen, ihre Brauchbarkeit wenigstens an einem konkreten Fall aufzuzeigen.

---

[1] Mh. Chem. **80**, 731 (1949); **81**, 551, 562 (1950); **82**, 63, 913 (1952).

[2] Z. physik. Chem. **199**, 35 (1952). Diese Arbeit enthält übrigens einige, unseres Wissens bisher noch nicht berichtigte Fehler.

Solange man über keine geeigneten Modellvorstellungen verfügt, aus denen man auf eine für den *gesamten Konzentrationsbereich* $0 \leqq x \leqq 1$ brauchbare Funktions*form* der Aktivitätskoeffizienten sichere Schlüsse ziehen kann, werden wohl alle dahin zielenden Bestrebungen auf keine universellen und strenge gültigen Ergebnisse rechnen dürfen, sondern nur zu mehr oder weniger groben Näherungsdarstellungen jener Funktionen führen. In einer kürzlich erschienenen Arbeit setzen sich daher *L. Ebert* und *F. Kohler*[3] unter anderem zunächst das viel bescheidenere Ziel, aus der einzigen von der Thermodynamik gelieferten Prämisse, nämlich der *G.-D.-M.*-Gleichung, in einem möglichst weiten Umfang alles herauszuholen, was sich an sicheren Aussagen über das *Grenzverhalten* der Aktivitätskoeffizienten und der Partialdrücke daraus gewinnen läßt. In diesem Aufsatz sollen die dazu erforderlichen, aber dort unterdrückten, übrigens ziemlich elementaren mathematischen Entwicklungen unter möglichst engem Anschluß an die dort gewählten Bezeichnungen nachgetragen und durch entsprechende Diagramme illustriert werden.

1. Mit $x_1 = x$ und $x_2 = 1 - x$ stellt die *G.-D.-M.*-Gleichung

$$x \cdot \frac{d \ln f_1}{dx} = -(1-x) \cdot \frac{d \ln f_2}{dx} \tag{1}$$

lediglich eine Verknüpfung einer zunächst willkürlichen Funktion $f_1(x)$ mit einer Funktion $f_2(x)$ dar, aus der erst durch Elimination von f_2 mittels der Beziehung

$$p_1(x) + p_2(x) = P(x) \tag{1'}$$

bei gegebenem $P(x)$ eine gewöhnliche Differentialgleichung für $f_1(x)$ hervorgeht. Da hier aber nur das Grenzverhalten betrachtet werden soll, treten an Stelle von (1') bloß die beiden folgenden selbstverständlichen Bedingungen für die Funktionen $f_i(x)$:

$$\lim_{x_i \to 0} (x_i \cdot f_i) = 0 \quad \text{und} \quad \lim_{x_i \to 1} f_i = 1 \quad (i = 1, 2). \tag{2}$$

Zur Präzisierung der durch (3), (4), (5) in *E.-K.* ausgedrückten Möglichkeiten sollen unter Vertauschung von x_2 mit $x_1 = x$ und von f_2 mit f_1 diesen drei Fällen entsprechend die folgenden Ansätze gemacht werden:

$$\frac{d \ln f_1(x)}{dx} = \left\{ \begin{array}{ll} c_m \cdot x^{\frac{m}{n}} + c_{m+1} \cdot x^{\frac{m+1}{n}} + \ldots & (\alpha) \\ c_0 + c_1 \cdot x^{\frac{1}{n}} + \ldots & (\beta) \\ c_{-m} \cdot x^{-\frac{m}{n}} + c_{-m+1} \cdot x^{-\frac{m-1}{n}} + \ldots & (\gamma) \end{array} \right\}, \tag{A}$$

wobei $m, n = 1, 2, 3, \ldots$ und $c_m \neq 0$, $c_0 \neq 0$, $c_{-m} \neq 0$ sein sollen. Für

[3] Zur Kenntnis des *Henry*schen Gesetzes. Mh. Chem. 84, 181 (1953), zitiert als *E.-K.*

$n \geqq 2$ stellt also (A) die ersten Glieder je einer Entwicklung nach steigenden Potenzen mit gebrochenen Exponenten dar[4]. Es ist klar, daß mit (A) keineswegs alle den Möglichkeiten (3), (4), (5) von *E.-K.* entsprechenden Fälle erschöpft werden, was ja in expliziter Form überhaupt ausgeschlossen ist, und wir werden später noch sehen, wie durch eine Art von Grenzprozessen aus (A) noch andere Ansätze hervorgehen. Durch geeignete Wahl der natürlichen Zahlen m und n können somit in (A) alle der in *E.-K.* aufgeführten Typen mit Ausnahme von IV zusammengefaßt werden. Ferner sei ein für allemal ausdrücklich betont, daß alle Ansätze nur in einer hinlänglich kleinen Umgebung von $x = +0$ gelten und *gar nichts* besagen über den *Gesamtverlauf* der betreffenden Funktionen im Intervall $0 \leqq x \leqq 1$.

2. Wir wollen nun die Bedingungen feststellen, die den Koeffizienten c_m, c_0, c_{-m} und der natürlichen Zahl m auferlegt werden müssen, damit die erste Randbedingung (2) erfüllt ist, und haben dazu (A) zu integrieren:

$$\ln f_1(x) = C_1 + \begin{cases} \dfrac{c_m}{1+\frac{m}{n}} \cdot x^{1+\frac{m}{n}} + \ldots & \text{(a)} \\ c_0 \cdot x + \dfrac{c_1}{1+\frac{1}{n}} \cdot x^{1+\frac{1}{n}} + \ldots & \text{(b)} \\ \dfrac{c_{-m}}{1-\frac{m}{n}} \cdot x^{1-\frac{m}{n}} \ldots \; (m < n) & \text{(c)} \\ c_{-n} \cdot \ln x + n \cdot c_{-n+1} \cdot x^{\frac{1}{n}} + \ldots \; (m = n) & \text{(d)} \\ \dfrac{-c_{-m}}{\frac{m}{n}-1} \cdot x^{-\frac{m}{n}+1} + \ldots \; (m > n). & \text{(e)} \end{cases}$$

Während also aus (α) und (β) nur je ein Fall (a) bzw. (b) hervorgeht, spaltet sich (γ) in drei wesentlich verschiedene Fälle auf, je nachdem $m \lessgtr n$, wobei insbesondere (c) offenbar nur dann vorhanden sein kann, wenn $n \geqq 2$. Die obigen fünf Fälle entsprechen der Reihe nach den Typen I, II, III, V und VI von *E.-K.*

Um aus der ersten Bedingung (2) die gewünschten Folgerungen bequem ziehen zu können, bilden wir noch:

[4] Derartige Ansätze werden von *R. Haase* und *A. Münster*, Z. physik. Chem. **194**, 253 (1950), insbesondere S. 276f., in einer ganz anderen Richtung als hier weiter verfolgt.

$$f_1(x) = e^{C_1} \cdot \begin{cases} e^{\frac{n \cdot c_m}{m+n} \cdot x^{1+\frac{m}{n}} + \dots} = 1 + \frac{n \cdot c_m}{m+n} \cdot x^{1+\frac{m}{n}} + \dots & \text{(a)} \\ e^{c_0 \cdot x + \frac{n\, c_1}{n+1} \cdot x^{1+\frac{1}{n}} + \dots} = 1 + c_0 \cdot x + \frac{n \cdot c_1}{n+1} \cdot x^{1+\frac{1}{n}} + \dots & \text{(b)} \\ e^{\frac{n \cdot c_{-m}}{n-m} \cdot x^{1-\frac{m}{n}} + \dots} = 1 + \frac{n \cdot c_{-m}}{n-m} \cdot x^{1-\frac{m}{n}} + \dots & \text{(c)} \\ x^{c_{-n}} \cdot c^{n \cdot c_{-n+1}} \cdot x^{\frac{1}{n}} + \dots = x^{c_{-n}} \cdot \left(1 + n \cdot c_{-n+1} \cdot x^{\frac{1}{n}} + \dots\right) & \text{(d)} \\ e^{-\frac{n \cdot c_{-m}}{m-n} \cdot x^{-\frac{m}{n}+1} + \dots} & \text{(e)} \end{cases}$$

Im Fall (e) wurde von einer Entwicklung nach Potenzen von x Abstand genommen, da sie unendlich viele Glieder mit negativem Exponenten enthalten würde. Man sieht nun sofort, daß $\lim_{x \to 0} (x \cdot f_1) = 0$ in den *Fällen (a), (b), (c) immer* erfüllt ist, im Falle (d) jedoch nur, wenn $c_{-n} > -1$[5], und im Falle (e) nur dann, wenn $c_{-m} > 0$. Mit der ersten Bedingung (2) sind also *unverträglich und daher auszuschließen*: *(d), wenn* $c_{-n} \leqq -1$ und *(e), wenn* $c_{-m} < 0$.

Die Integrationskonstante C_1 hängt in einer sehr einfachen Weise mit der *Henry*schen Konstanten zusammen, die man mittels des Anstieges $P'(0)$ des Totaldruckes $P(x)$ in der folgenden Form darstellen kann[6]:

$$\left.\frac{dp_1}{dx}\right|_{x=0} = P_2 + P'(0). \tag{3}$$

Aus den vorangehenden Entwicklungen sieht man aber sofort, daß nur in den Fällen (a), (b), (c)

$$\left.\frac{dp_1}{dx}\right|_{x=0} = P_1 \cdot e^{C_1}$$

gilt, während in (d) und (e):

$$\left.\frac{dp_1}{dx}\right|_{x=0} = \begin{cases} 0 \\ \infty, \end{cases}$$

je nachdem $c_{-n} \gtrless 0$ bzw. $c_{-m} \lessgtr 0$. Während also in diesen Fällen C_1 nicht bestimmt werden kann, folgt aus (3) in (a), (b), (c):

$$C_1 = \ln \frac{P_2 + P'(0)}{P_1}, \tag{3'}$$

---

[5] Der Koeffizient c_{-n} ist in *E.-K.* mit A bezeichnet.

[6] *A. Huber*, Anz. Österr. Akad. Wiss., Math.-nat. Kl. IIa 88, 23 (1951).

also nur dann reell, wenn $P_2 + P'(0) > 0$, oder wenn die Tangente der Totaldruckkurve in $x = 0$ die x-Achse *nicht zwischen* $x = 0$ *und* $x = 1$ schneidet, in Übereinstimmung mit einem schon früher erhaltenen Ergebnis[7].

3. Nun wollen wir nachsehen, welche weitere Beschränkungen sich eventuell noch aus der zweiten Bedingung (2) ergeben, und bilden dazu aus (1):

$$\ln f_2(x) = -\int \frac{x}{1-x} \cdot \frac{d \ln f_1}{dx} \cdot dx \sim -\int x \cdot \frac{d \ln f_1}{dx} \cdot dx, \qquad (4)$$

wofür unser Ansatz (A) die folgenden sieben verschiedenen Fälle liefert:

$$\ln f_2(x) \sim C_2 - \begin{cases} \dfrac{n \cdot c_m}{2n+m} \cdot x^{2+\frac{m}{n}} + \ldots & (a') \\ \dfrac{c_0}{2} \cdot x^2 + \dfrac{n \cdot c_1}{2n+1} \cdot x^{2+\frac{1}{n}} + \ldots & (b') \\ \dfrac{n \cdot c_{-m}}{2n-m} \cdot x^{2-\frac{m}{n}} + \ldots \quad (m < n) & (c') \\ c_{-n} \cdot x + \dfrac{n \cdot c_{-n+1}}{n+1} \cdot x^{1+\frac{1}{n}} + \ldots \quad (m = n) & (d') \\ \dfrac{n \cdot c_{-m}}{2n-m} \cdot x^{2-\frac{m}{n}} + \ldots \quad (n < m < 2n) & (e') \\ c_{-2n} \cdot \ln x + n \cdot c_{-2n+1} \cdot x^{\frac{1}{n}} + \ldots \quad (m = 2n) & (f') \\ \dfrac{-n \cdot c_{-m}}{m-2n} \cdot x^{-\frac{m}{n}+2} + \ldots \quad (m > 2n), & (g') \end{cases}$$

wobei wieder (c') und (e') nur für $n > 1$ vorhanden sind.

Damit nun $\lim_{x \to 0} f_2(x) = 1$, muß in (a') bis (e') die Integrationskonstante $C_2 = 0$ sein, während die Fälle (f') und (g') offenbar auszuschließen sind. Im Fall (γ) unseres Ansatzes (A) muß also noch:

$$m < 2n$$

also $n > 1$, sein.

Zu sehr interessanten Ergebnissen führt die nähere Betrachtung von $\lim_{x \to 0} \frac{dp_2}{dx}$: man hat nämlich zunächst wegen $p_2(x) = P_2 \cdot (1-x) \cdot f_2(x)$ und (4):

$$\frac{dp_2}{dx} = P_2 \cdot \left[-f_2(x) + (1-x) \cdot \frac{df_2}{dx} \right] = -P_2 \cdot f_2(x) \cdot \left[1 + x \cdot \frac{d \ln f_1}{dx} \right],$$

woraus für die zulässigen Fälle des Ansatzes (A) folgt:

[7] *A. Huber*, Sitz.-Ber. Österr. Akad. Wiss., Math.-nat. Kl. IIa **160**, 181 (1951), insbesondere S. 184f. und 195f.

$$\lim_{x \to 0} \frac{dp_2}{dx} = -P_2 \cdot \begin{cases} 1 \ldots & \text{(a), (b), (c)} \\ (1 + c_{-n}) \ldots & \text{(d)} \\ \infty \ldots & \text{(e)} \end{cases}$$

In den Fällen (a), (b), (c) gilt also auch das *Raoult*sche Gesetz unabhängig von den besonderen Werten von m und n und den Koeffizienten c_m, c_0, c_{-m}. Da im Fall (d) der Koeffizient c_{-n} auf die *offenen* Intervalle $c_{-n} > 0$ und $0 > c_{-n} > -1$ beschränkt sein muß, gehen die Tangenten der p_2-Kurven in $x = 0$ *nicht* durch den Punkt $x = 1$ der x-Achse, können sich ihm jedoch beliebig nähern. Das *Raoult*sche Gesetz gilt also hier zwar nicht exakt, sondern kann bloß mit beliebiger Näherung erfüllt sein, wenn $c_{-n} \to \pm 0$. Für $c_{-n} \to \infty$ geht (d) in den Fall (e) über, in dem ebenfalls das *Henry*sche Gesetz nicht besteht, entsprechend $A = +\infty$ in *E.-K.* (S. 183).

4. Bevor wir versuchen, den Ansatz (A) zu vervollständigen, seien noch einige allgemeine Bemerkungen vorausgeschickt. Das Verhalten der Funktion

$$f(x) = M \cdot x^{\mu} + N \cdot x^{\nu} + \ldots,$$

wobei die μ, ν, ... reell und $\mu < \nu < \ldots$ sein sollen[8], wird offenbar in einer um so größeren Umgebung von $x = +0$ durch $M \cdot x^{\mu}$ allein bestimmt, je kleiner für $x \sim 0$ das Verhältnis der ersten beiden Glieder

$$\frac{N \cdot x^{\nu}}{M \cdot x^{\mu}} = \frac{N}{M} \cdot x^{\nu - \mu}$$

ist, also je kleiner $\frac{N}{M}$ und je größer $\nu - \mu$ ist.

Zwei solche Funktionen $f(x)$ mit $\mu = \mu_1$ und $\mu = \mu_2$ und $M_1 \cdot M_2 > 0$ verhalten sich ferner bei $x = +0$ im wesentlichen gleichartig, wenn auch $\mu_1 \cdot \mu_2 > 0$; aber die Ordnungen ihres Verschwindens ($\mu_1, \mu_2 > 0$) bzw. ihres Unendlichwerdens ($\mu_1, \mu_2 < 0$) haben einen *angebbaren Unterschied*. Ersetzt man $\frac{m}{n}$ in (A) durch μ und läßt man von $-2 < \mu$ angefangen μ alle reellen Zahlen durchlaufen, so erhält man mit den Bedingungen (2) verträgliche Ansätze für $-\frac{d \ln f_1}{dx}$, wenn noch $M > 0$ für $-2 < \mu < 1$ und $M > -1$ für $\mu = -1$ gewählt wird. Der damit erzielte Gewinn aber ist für die Praxis nur scheinbar, da man ja jede reelle Zahl μ beliebig genau durch eine rationale Zahl $\frac{m}{n}$ approximieren kann, wenn man nur n groß genug nimmt. So werden sich etwa die Fälle $\mu = \sqrt{2}$ oder $\mu = \sqrt{3}$ praktisch schon von $\frac{m}{n} = \frac{3}{2}$ für $x \sim 0$ kaum unterscheiden.

[8] Von dieser Form sind — mit Ausnahme des Typ IV — die in *E.-K.* angeführten Beispiele, da ja dort $n > -2$ und reell sein soll.

Wir gelangen jedoch wirklich zu allgemeineren Ansätzen als (A), wenn wir von der am Anfang dieses Abschnittes gemachten Bemerkung Gebrauch machen. Setzen wir nämlich, um im Bereich der elementaren Funktionen bleiben zu können, voraus, es seien innerhalb einer jeden der drei Entwicklungen (A) alle Koeffizienten jeweils untereinander gleich, dann können wir schreiben:

$$\frac{d\ln f_1}{dx} = M \cdot x^{\mu} \cdot \left(1 + x^{\frac{1}{n}} + x^{\frac{2}{n}} + \ldots\right) = \frac{M \cdot x^{\mu}}{1 - x^{\frac{1}{n}}},$$

wobei also den Fällen (α), (β), (γ) die Annahmen $\mu \gtreqless 0$ entsprechen. Je größer hier n ist, desto kleiner wird die Umgebung von $x = +0$, in der die Funktion durch $M \cdot x^{\mu}$ allein mit einer vorgeschriebenen Genauigkeit approximiert werden kann. Um zu verhindern, daß mit $n \to \infty$ bei festem $x > 0$ der Bruch $\frac{M}{1 - x^{\frac{1}{n}}}$ selber über alle Grenzen wächst, setzen wir noch $M = -\frac{c}{n}$ und erhalten damit:

$$\lim_{n \to \infty} \frac{M}{1 - x^{\frac{1}{n}}} = c \cdot \lim_{n \to \infty} \frac{1}{\frac{x^{\frac{1}{n}} - 1}{\frac{1}{n}}} = \frac{c}{\ln x},$$

also

$$\frac{d\ln f_1}{dx} = c \cdot \frac{x^{\mu}}{\ln x} + \ldots, \tag{5}$$

indem man noch weitere Glieder höherer Ordnung in x hinzufügt. Für $\mu \geqq 0$ verschwindet also nun $\frac{d \ln f_1}{dx}$ bei $x = +0$ von einer um „∞-wenig" höheren Ordnung als μ, für $\mu < 0$ dagegen wird sie nur in einer um „∞-wenig" niedrigeren Ordnung als μ unendlich.

Das Gegenstück zu diesem Fall ergibt sich, wenn wir in jedem der drei Ansätze (A) den Koeffizienten des zweiten Gliedes entgegengesetzt gleich dem des ersten annehmen und $M = -c \cdot n$ setzen, also:

$$\frac{d \ln f_1}{dx} = M \cdot x^{\mu} \cdot \left(1 - x^{\frac{1}{n}}\right) + \ldots = c \cdot x^{\mu} \cdot \frac{x^{\frac{1}{n}} - 1}{\frac{1}{n}} + \ldots,$$

so daß wir für $n \to \infty$ erhalten:

$$\frac{d \ln f_1}{dx} = c \cdot x^{\mu} \cdot \ln x + \ldots. \tag{6}$$

Hinsichtlich der Ordnung des Verschwindens bzw. des Unendlichwerdens liegen offenbar hier die Verhältnisse gerade umgekehrt wie vorher.

Eine eingehendere Untersuchung dieser beiden neuen Ansätze zeigt, daß sich nur aus (5) für $\mu = -1$ ein — allerdings auch nur theoretisch — interessantes Ergebnis gewinnen läßt, also in dem Typ IV von *E.-K.* Man findet nämlich leicht:

$$\ln f_1(x) = C_1 + c \cdot \ln(-\ln x) + \ldots$$

$$p_1(x) = P_1 \cdot e^{C_1} \cdot x \cdot (-\ln x)^c + \ldots,$$

also $\lim_{x \to 0} p_1(x) = 0$, womit die erste Bedingung (2) erfüllt ist. Dagegen wird $\lim_{x \to 0} \frac{dp_1}{dx} = \begin{cases} 0 \\ \infty \end{cases}$, je nachdem $c \lesseqgtr 0$, also das *Henry*sche Gesetz besteht hier nicht.

Ferner wird für $x \sim 0$:

$$\ln f_2(x) \sim -c \cdot \int_0^x \frac{dt}{\ln t} \sim -c \cdot \frac{x}{\ln x} \cdot \left[1 + \frac{1}{\ln x} + \frac{2!}{(\ln x)^2} + \right.$$

$$\left. + \frac{3!}{(\ln x)^3} + \ldots\right],$$

also $\lim_{x \to 0} f_2(x) = 1$ und daher

$$\lim_{x \to 0} \frac{dp_2}{dx} = -P_2 \cdot \lim_{x \to 0} \left\{ f_2(x) \cdot \left(1 + \frac{c}{\ln x}\right)\right\} = -P_2,$$

so daß hier das *Raoultsche Gesetz exakt* erfüllt ist.

Wenn aber die Ordnungen der ersten beiden Glieder nur „unendlich wenig" voneinander verschieden sind, können beide zusammen erst für das Grenzverhalten entscheidend sein, wie das folgende Beispiel zeigt. Wir setzen $\mu = -1$; $M = c_{-1}$ und nehmen an, daß die auf das erste Glied folgenden Glieder gleiche Koeffizienten haben sollen, also:

$$\frac{d \ln f_1}{dx} = c_{-1} \cdot x^{-1} + N \cdot x^{\nu}\left(1 + x^{\frac{1}{n}} + x^{\frac{2}{n}} + \ldots\right) =$$

$$= c_{-1} x^{-1} + N \cdot x^{\nu} \frac{1}{1 - x^{\frac{1}{n}}},$$

woraus mit $N = -c \cdot n$ für $n \to \infty$ wie oben folgt:

$$\frac{d \ln f_1}{dx} = c_{-1} \cdot x^{-1} + c \frac{x^{\nu}}{\ln x} + \ldots.$$

Für $\nu = -1$ haben also die ersten beiden Glieder nur einen „unendlich kleinen" Ordnungsunterschied, und man findet leicht:

$$f_1(x) = e^{C_1} \cdot x^{c_{-1}+1} (-\ln x)^c + \ldots.$$

Hier wird nun $\lim_{x \to 0} (x \cdot f_1) = 0$ für $c_{-1} > -1$, aber auch noch für

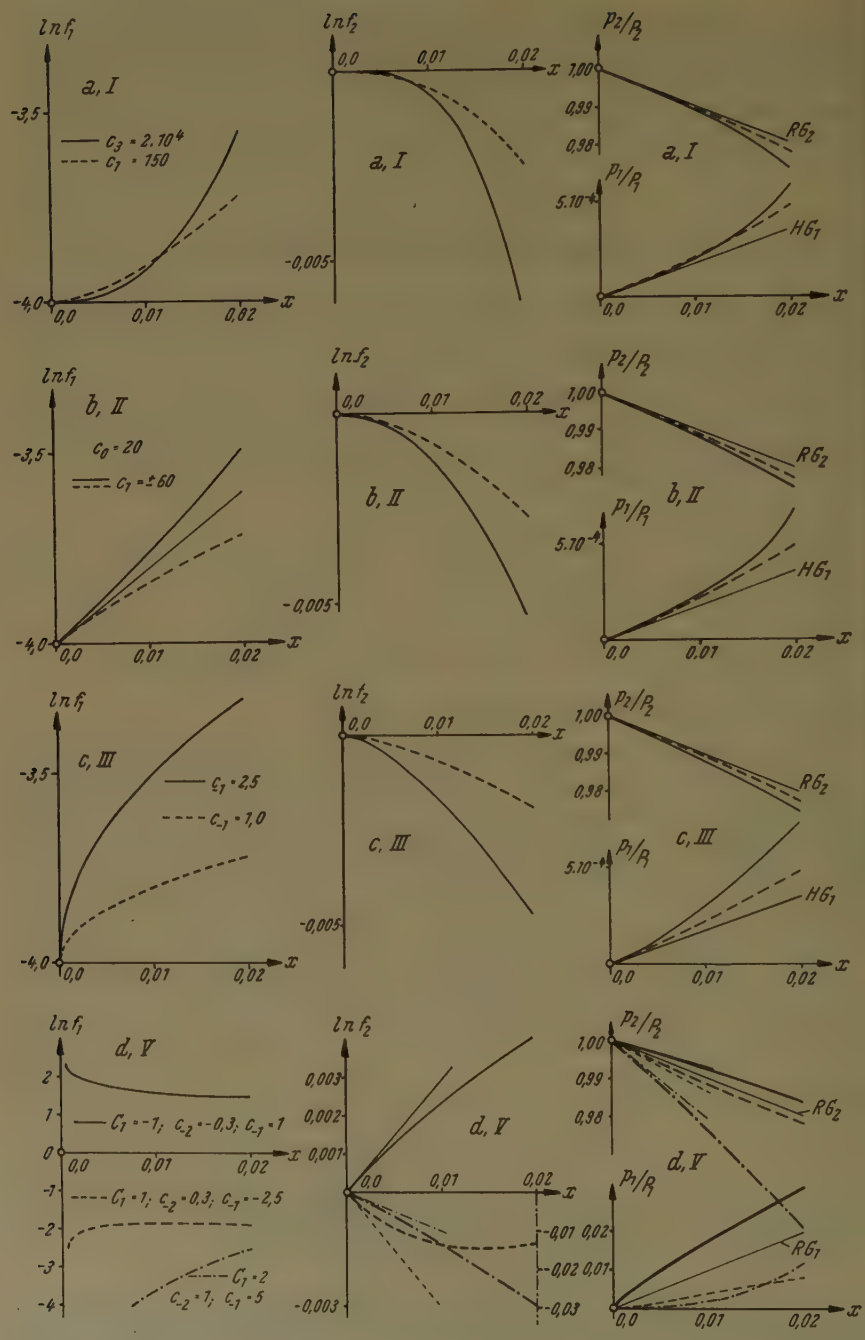


Abb. 1. Werte von $\ln f_1$, $\ln f_2$, sowie p_1/P_1 und p_2/P_2 für die Mischungstypen I, II, III und V.

$c_{-1} = -1$ und $c < 0$, so daß die p_1-Kurve die Ordinatenachse bei $x = 0$ von „unendlich hoher" Ordnung berührt. Ferner wird bei $x = 0$:

$$\ln f_2 \sim -c_{-1} \cdot x - c \cdot \frac{x}{\ln x} + \ldots,$$

also $\lim_{x \to 0} f_2 = 1$ und somit für $c_{-1} = -1$:

$$\lim_{x \to 0} \frac{dp_2}{dx} = -P_2 \cdot \lim_{x \to 0} \cdot \left\{ f_2(x) \cdot \left[1 + c_{-1} + \frac{c}{\ln x} \right] \right\} = 0,$$

entsprechend der Annahme $A = -1$ in *E.-K.* (S. 183 und 186), wo weder das *Henry*sche noch das *Raoult*sche Gesetz gilt.

5. Die nebenstehenden Abbildungen sollen an typischen Beispielen die den erörterten Fällen entsprechenden Verhältnisse erläutern und insbesondere die dabei auftretenden verschiedenen Ordnungen der zwischen den Kurven und ihren Tangenten bei $x = 0$ stattfindenden Berührungen veranschaulichen. Sie sind zur Erleichterung der Übersicht so angeordnet, daß die zum selben Fall gehörigen $\ln f_1$-, $\ln f_2$- und p_i/P_i-Kurven nebeneinander stehen. Die einzelnen Fälle folgen in vertikaler Richtung aufeinander und sind sowohl durch die auf den Text bezüglichen Buchstaben als auch durch die der Typenbenennung in *E.-K.* entsprechenden römischen Ziffern bezeichnet mit Ausnahme des Typs IV, der ja in dem verwendeten Klassifikationsschema nur einen Grenzfall darstellt. Darnach hätte er eigentlich zwischen c und d eingereiht werden sollen, wurde aber mit Rücksicht auf den Text ans Ende gestellt.

In allen Fällen wurde $n = 2$ gesetzt und in a, b, c die Integrationskonstante $C_1 = -4$ gewählt, also *exergones* Verhalten, während in den übrigen die jeweiligen C_1-Werte bei den $\ln f_1$-Kurven vermerkt sind. Die Koeffizienten c_m wurden nur bei den $\ln f_1$-Kurven angegeben, gehören aber natürlich auch zu den jeweils daneben stehenden Kurven. Für ihre Wahl waren vor allem die mir von den Herren *L. Ebert* und *F. Kohler* mitgeteilten Größenordnungen maßgebend, die sie aus dem vorhandenen experimentellen Material ermittelt haben, wofür ich ihnen bestens danke. Im Vergleich mit dem Beobachtungsmaterial stellen die Kurven allerdings schon hart an der Grenze des noch Möglichen liegende Fälle dar, was aber durch graphische Rücksichten entschuldigt sein mag.

Die $\ln f_1$-Kurven der ersten Spalte zeigen zunächst, wie sich die abnehmende Ordnung des ersten Gliedes im Ansatz (A) in der Art ihrer Berührung mit einer Parallelen zur x-Achse bzw. mit der Ordinatenachse widerspiegelt. In den Fällen a, b, c berühren die in der zweiten Spalte dargestellten $\ln f_2$-Kurven die x-Achse in $x = 0$ mit abnehmender Ordnung, im Fall d jedoch sind ihre Tangenten in der gleichen, nur etwas schwächeren Strichart angedeutet. Im Fall e berührt die $\ln f_2$-Kurve die Ordinatenachse in erster Ordnung, beim Typ IV jedoch die

x-Achse in „unendlich niedriger" Ordnung, was in der Abbildung daher kaum zum Ausdruck gebracht werden konnte.

Die größte Mannigfaltigkeit weisen die p_i/P_i-Kurven der dritten Spalte auf. Wieder wirkt sich in den Fällen a, b, c die abnehmende Ordnung des ersten Ansatzgliedes in einer immer langsamer werdenden Annäherung der Kurven an die *Henry*sche ($H\,G_1$) bzw. an die *Raoult*sche ($R\,G_2$) Gerade aus. Da in den letzten drei Fällen die *Henry*sche Gerade

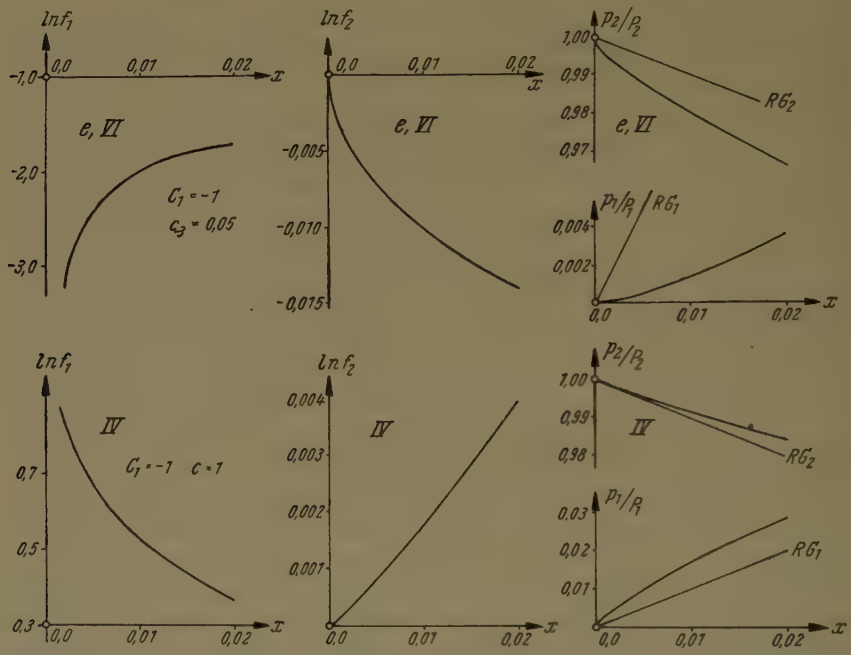


Abb. 2. Werte von $\ln f_1$, $\ln f_2$, sowie p_1/P_1 und p_2/P_2 für die Mischungstypen VI und IV.

in eine der Koordinatenachsen ausartet, wurde an ihrer Stelle die zu $x = 1$ gehörige *Raoult*sche Gerade ($R\,G_1$) für das ideale Gemisch eingezeichnet und im Falle d sind neben der zu $x = 0$ gehörigen *Raoult*schen Geraden ($R\,G_2$) auch die Tangenten der p_2/P_2-Kurven angedeutet. Da bei $x = 0$ alle Ableitungen von $x \cdot e^{-\frac{1}{\sqrt{x}}}$ verschwinden, so berührt die p_1/P_1-Kurve im Falle e die x-Achse in unendlich hoher Ordnung (beim Vergleich mit d beachte man, daß dort die Ordinateneinheit nur ein Fünftel jener von e ist!), während die p_2/P_2-Kurve die Ordinatenachse nur in erster Ordnung berührt. Das Gegenstück zu e bildet das am Schluß des 4. Abschnittes erwähnte Beispiel. Schließlich zeigt das letzte Diagramm deutlich, daß beim Typ IV die *Raoult*sche Gerade

Tangente der p_2/P_2-Kurve ist, während die p_1/P_1-Kurve die Ordinatenachse nur in „unendlich niedriger" Ordnung berührt, was daher wie bei $\ln f_2$ graphisch kaum zu erkennen ist.

Es ist klar, daß den vorangehenden Betrachtungen nur eine rein theoretische Bedeutung zukommt und daß man wohl nur selten über die Zugehörigkeit eines konkreten Falles zu dem einen oder anderen Typ eine sichere Entscheidung wird treffen können, da ja gerade in dem Intervall $0 \leqq x \leqq 0{,}02$ die unvermeidlichen Meßfehler alle jene Feinheiten stark verwischen werden, aus denen man einwandfreie Schlüsse auf die Berührungsordnung ziehen könnte. Daher erübrigt sich vorläufig auch eine Erörterung der analytischen Methoden, die zur Ermittlung jener Berührungsordnungen aus Beobachtungen dienen können.

Über Oberflächenspannung und Grenzflächenüberschuß in binären flüssigen Mischungen.

Von

J. W. Breitenbach und **H. Edelhauser.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 27. Febr. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 12. März 1953.)

Es wird die Auswertung von Oberflächenspannungsmessungen an binären flüssigen Systemen über den ganzen Mischungsbereich zur Ermittlung von Grenzflächenüberschüssen nach *Gibbs* beschrieben.

Die Berechnung wird für 7 Systeme, deren eine Komponente immer Wasser ist, mit den aus der Literatur bekannten Aktivitäten durchgeführt.

Bei den Systemen Wasser—Aceton, Wasser—Dioxan und Wasser—Triäthylamin liegen die beobachteten Maximalwerte für $|\partial\sigma/\partial \ln a_2|$ zu hoch, um eine Adsorption in einer streng monomolekularen Grenzflächenschicht als möglich erscheinen zu lassen.

Die Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenspannung in binären Systemen kann nach *Gibbs* zur Berechnung von Grenzflächenkonzentrationen ausgewertet werden. Solange in solchen Systemen die eine Komponente in sehr viel geringerer Menge anwesend ist (verdünnte Systeme), bereitet die physikalische Interpretation dieser Grenzflächenkonzentration bezüglich der verdünnten Komponente keine Schwierigkeit: sie kann mit guter Näherung, je nach Vorzeichen, dem Über- oder Unterschuß der Grenzfläche an dieser Komponente gleichgesetzt werden.

Geht man aber zu höheren Konzentrationen über oder betrachtet man gar ein binäres System über den ganzen Mischungsbereich, so ist diese einfache Deutung nicht mehr möglich[1]. Im folgenden wollen wir die in diesem Fall auftretenden Verhältnisse klarlegen und einige typische Systeme, an denen teils schon Messungen vorliegen, teils von uns aus-

[1] *E. A. Guggenheim*, Thermodynamics. 1949.

geführt wurden, auswerten. Wir legen hier das Hauptgewicht darauf, die über die thermodynamischen Beziehungen hinausgehenden Annahmen, die bei einer solchen Betrachtung gemacht werden müssen, jeweils im geringst nötigen Ausmaß einzuführen und nicht von vornherein ein möglichst vollständiges molekulares Modell für die Grenzschicht zu benützen. Indem wir so uns schrittweise von dem streng thermodynamisch Gegebenen entfernen, glauben wir eine größere Klarheit in diesem begrifflich etwas spröden Gebiet erreichen zu können.

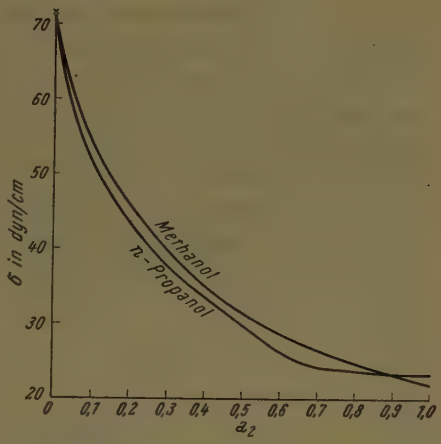


Abb. 1. Oberflächenspannung als Funktion der Aktivität der zweiten Komponente in binären Mischungen mit Wasser.

Betrachten wir eine binäre flüssige Mischung im Gleichgewicht mit ihrem Dampf. Der thermodynamischen Behandlung des Grenzflächengleichgewichts nach *Gibbs* liegt die Einführung der Größe der Grenzfläche als unabhängige Variable für die Gleichgewichtsbedingung zugrunde. Es ergibt sich, wenn wir nur den Beitrag der flüssigen Phase zum Grenzflächengleichgewicht berücksichtigen, die folgende Differentialbeziehung bei konstantem Druck und konstanter Temperatur:

$$\left(\frac{\partial n_1}{\partial f}\right)_{n_2,\,\mu_1} = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_1}\right)_{n_2,\,f},$$

$$\left(\frac{\partial n_2}{\partial f}\right)_{n_1,\,\mu_2} = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_2}\right)_{n f_1}.$$

Zur Abkürzung wollen wir $\left(\frac{\partial n_1}{\partial f}\right)_{n_2,\,\mu_1}$ mit n_1' und $\left(\frac{\partial n_2}{\partial f}\right)_{n_1,\,\mu_2}$ mit n_2' bezeichnen.

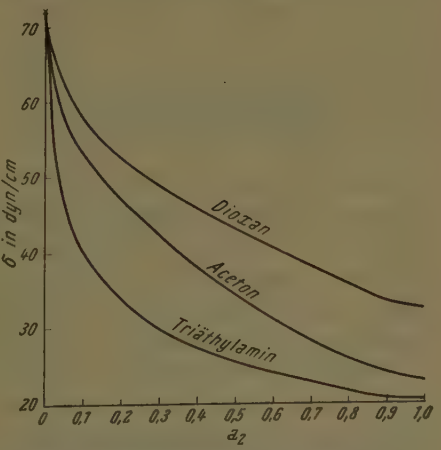


Abb. 2. Oberflächenspannung als Funktion der Aktivität der zweiten Komponente in binären Mischungen mit Wasser.

n_1 Molzahl der Komponente 1;
n_2 Molzahl der Komponente 2;
f Grenzfläche (cm^2);
σ Grenzflächenspannung (erg/cm^2);

μ_1 chemisches Potential der Komponente 1;
μ_2 chemisches Potential der Komponente 2.

Diese Beziehungen, die nur die Beiträge der flüssigen Phase zum Grenzflächengleichgewicht enthalten, sind mit genügender Genauigkeit erfüllt, solange die Dampfdrucke genügend klein sind, was für alle hier untersuchten Fälle zutrifft. Wir betrachten im folgenden Systeme, bei denen eine Komponente Wasser ist, das wir, um mit der Bezeichnung bei verdünnten wäßrigen Lösungen konform zu gehen, als Komponente 1 bezeichnen wollen. Der Differentialquotient $\left(\frac{\partial n_2}{\partial f}\right)_{n_1, \mu_2}$ bedeutet die Menge der Komponente 2, die dem System zugesetzt (oder entzogen) werden muß, um bei Vergrößerung der Grenzfläche um 1 cm² die Zusammensetzung im Flüssigkeitsinneren konstant zu halten. Für Systeme, bei denen $\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_2}$ negativ ist und die die Komponente 2 in sehr geringer Konzentration enthalten (verdünnte Systeme), ist diese Menge praktisch mit der an 1 cm² Grenzfläche adsorbierten Menge der Komponente 2 identisch. Es wird daher n_2' auch als Adsorptionskoeffizient bezeichnet. Es wird natürlich auch hier eine entsprechende Menge der Komponente 1 aus der Grenzflächenschicht ins Flüssigkeitsinnere verdrängt, und zwar im einfachsten Fall, wenn die Größenverhältnisse für beide Molekelarten etwa die gleichen sind, die gleiche Molzahl; aber eben wegen des großen Überschusses der Komponente 1 im Flüssigkeitsinneren hat das praktisch keinen Einfluß auf die Zusammensetzung.

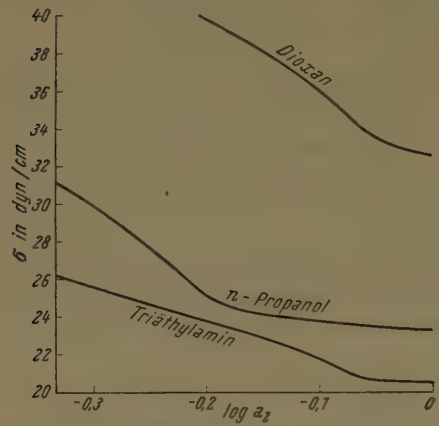


Abb. 3. Oberflächenspannung als Funktion des Logarithmus der Aktivität der zweiten Komponente in der Umgebung des Wendepunkts.

Sobald die beiden Komponenten aber in vergleichbarer Menge vorliegen, kann dieser Beitrag nicht mehr vernachlässigt werden, und die Größe. die man in solchen Systemen aus der Abhängigkeit der Grenzflächenspannung vom chemischen Potential einer Komponente erhält, ist nicht mehr gleich dem Adsorptionskoeffizienten dieser Komponente. Die Menge der Komponente 2, die zugesetzt werden muß, um die Konzentration konstant zu halten, ist größer als die adsorbierte Menge, da auch noch die Konzentrationsänderung, die durch die ins Flüssigkeitsinnere tretende Komponente 1 bewirkt wird, ausgeglichen werden muß.

Um hier zu quantitativen Angaben zu kommen, müssen Annahmen über den relativen Platzbedarf der beiden Molekelarten in der Grenzflächenschicht gemacht werden; dieser wird mit ihrem Größenverhältnis zusammenhängen. Legt man das Bild der Adsorption an einer Trennungsfläche zugrunde, so wird der molekulare Flächenbedarf, betrachtet man dagegen die Grenzflächenschicht als eine räumlich ausgedehnte Phase, so wird das molekulare Volumsverhältnis ausschlaggebend sein.

Ohne uns in dieser Richtung zunächst festzulegen, bezeichnen wir das Größenverhältnis der Komponente 2 zu Komponente 1 mit φ. Das bedeutet, daß eine in die Grenzflächenschicht tretende Molekel 2 daraus φ Molekel 1 ins Phaseninnere verdrängt. Ist das Phaseninnere aus n_1 Molen 1 und n_2 Molen 2 gebildet und werden durch die Vergrößerung der Grenzfläche um 1 cm² n_2'' Mole 2 an der Grenzfläche adsorbiert, so ändert sich das Konzentrationsverhältnis im Phaseninneren von $\frac{n_1}{n_2}$ auf $\frac{n_1 + \varphi \cdot n_2''}{n_2 - n_2''}$. Durch Zufügung der schon früher definierten Molzahl n_2' wird dieses Verhältnis wieder auf seinen ursprünglichen Wert gebracht.

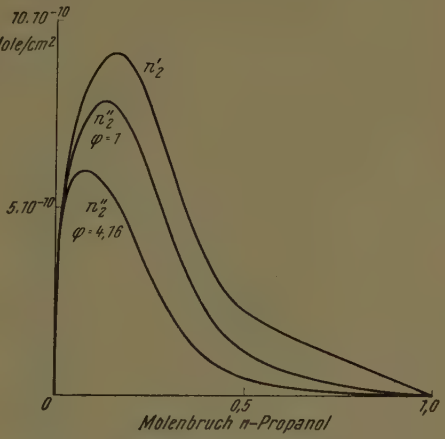


Abb. 4. Grenzflächenüberschuß an n-Propanol im System Wasser—n-Propanol.

Der Grenzflächenüberschuß der Komponente 2 ist also nicht wie im verdünnten System n_2', sondern

$$n_2'' = -\frac{x_1}{x_1 + \varphi \cdot x_2} n_2';$$

für die Komponente 1 gilt entsprechend

$$n_1'' = -\varphi n_2'' = -\frac{\varphi x_1}{x_1 + \varphi \cdot x_2} n_2'.$$

Diese zweite Beziehung bildet ein Kriterium, um die Brauchbarkeit eines molekularen Modells für die Grenzflächenschicht zu beurteilen. Der Absolutwert von n_1'' kann höchstens gleich der Molzahl der Komponente 1 sein, die sich bei homogen gedachter Zusammensetzung also entsprechend der Zusammensetzung des Flüssigkeitsinneren) in 1 cm² Grenzflächenschicht befindet. Betrachten wir die Grenzflächenschicht als eine monomolekulare Schicht, in der die Komponente 1 einen molaren Flächenbedarf von f_1 cm²/Mol und eine Molzahl n_1° Mole/cm²,

die Komponente 2 entsprechend f_2 und n_2° hat, so ergibt sich für eine Schichte mit der Zusammensetzung des Flüssigkeitsinnern

$$n_1^\circ = \frac{x_1}{x_1 + x_2 \varphi} \frac{1}{f_1}.$$

Das ist also auch der oberste mögliche Wert für $|n_1''|$.

Im Rahmen dieses einfachen Modells ist daher, wenn $\frac{f_2}{f_1} = \varphi$,

$$f_1 = \frac{1}{\varphi n_2'}$$

der größtmögliche Wert für f_1 oder

$$f_2 = \frac{1}{n_2'}$$

der größtmögliche Wert für f_2. Der Reziprokwert des größten in einem System auftretenden Differentialquotienten $\left(-\frac{\partial \sigma}{\mu_2}\right)$ gibt daher die obere mögliche Grenze für f_2 an.

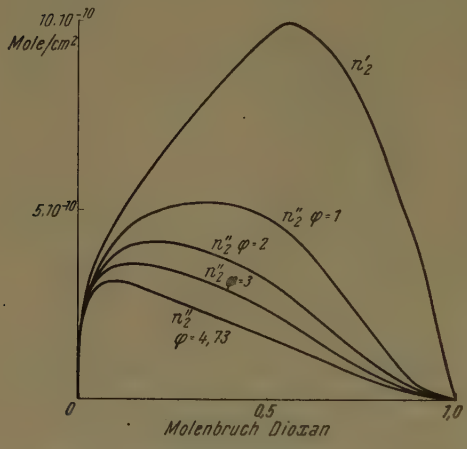


Abb. 5. Grenzflächenüberschuß an Dioxan im System Wasser—Dioxan.

Zur Ermittlung von $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_2}\right)$ ist nicht nur die Kenntnis der Grenzflächenspannung des Systems, sondern auch die des chemischen Potentials einer Komponente über den ganzen Mischungsbereich notwendig. Solange man die koexistenten Dämpfe als ideale Gase betrachten kann, gilt z. B. für das chemische Potential der Komponente 2

$$\mu_2 = \mu_2^\circ + R T \ln \frac{p_2}{p_2^\circ} = \mu_2^\circ + R T \ln a_2.$$

μ_2° chemisches Potential der reinen Komponente 2;
p_2° Dampfdruck der reinen Komponente 2;
p_2 Partialdruck der Komponente 2 in der Mischung;
a_2 Aktivität der Komponente 2 in der Mischung.

Damit erhält man

$$n_2' = \frac{\partial n_2}{\partial f} = -\frac{\partial \sigma}{\partial \ln p_2} \frac{1}{R T} = -\frac{\partial \sigma}{\partial \ln a_2} \frac{1}{R T}.$$

Für den Bereich der Gültigkeit sowohl des *Henry*schen als auch des *Raoult*schen Gesetzes vereinfacht sich diese Beziehung zu

$$n_2' = \frac{\partial n_2}{\partial f} = -\frac{\partial \sigma}{\partial \ln x_2} \frac{1}{R T}.$$

Für die von uns ausgewerteten binären Systeme, nämlich Wasser mit Methanol[2], Äthanol[1], n-Propanol[2], n-Butanol[2], Aceton[2], Dioxan[3] und Triäthylamin[4], sind die Partialdrucke bekannt. Die Grenzflächenspannungen wurden ebenfalls der Literatur entnommen[2], nur für das Dioxan-, n-Propanol- und n-Butanolsystem wurden eigene Messungen herangezogen. Die Messungen wurden nach der Ringabreißmethode mit einem *Cenco-du Nouy*-Interfacialtensiometer ausgeführt.

In Tabelle 1 sind die von uns gemessenen Oberflächenspannungen zusammengestellt.

Tabelle 1. Oberflächenspannung von Wasser-Dioxan-, Wasser-n-Propanol und Wasser-n-Butanol-Gemischen in Abhängigkeit vom Molenbruch x_2 der zweiten Komponente.

Molenbruch x_2	Oberflächenspannung		
	Wasser—Dioxan bei 26° C	Wasser—n-Propanol 25° C	Wasser—n-Butanol 30° C
0	71,81	71,97	71,18
0,0001	—	—	69,33
0,0005	—	—	65,17
0,001	69,83	67,10	60,38
0,005	65,64	56,18	42,63
0,01	62,45	49,30	33,96
0,025	56,90	39,15	x_2 26,79
			0,0167
0,05	51,57	30,10	Mischungslücke
0,1	45,30	26,08	„
0,2	39,37	25,25	„
0,3	36,95	24,82	„
0,4	35,80	24,55	„
0,5	35,00	24,34	x_2 23,69
			0,52
0,6	34,45	24,15	23,47
0,7	33,95	23,87	23,34
0,8	33,60	23,66	23,29
0,9	33,10	23,41	23,25
1,0	32,50	23,28	23,12

Daraus und aus den zitierten Literaturangaben kann man die Grenzflächenspannung als Funktion der Aktivität der Komponente 2 berechnen. In Abb. 1 und 2 ist diese Abhängigkeit für Methanol und n-Propanol bzw. für Aceton, Dioxan und Triäthylamin dargestellt.

---

[2] Die Zahlenwerte wurden dem *Landolt-Börnstein* und den International Critical Tables entnommen.

[3] *A. Niini*, Ann. Acad. Sci. Fenn., Ser. A **55**, Nr. 8 (1940).

[4] *F. Kohler*, Mh. Chem. **82**, 913 (1952).

Die für uns wichtigen Verhältnisse erkennt man besser aus eine Darstellung des σ in Abhängigkeit von $\log a_2$. Das Charakteristisch dieser Abhängigkeit sind die bei einem bestimmten $\log a_2$-Wert auftreten den Wendepunkte. In Abb. 3 ist für einige Fälle der Funktionsverlau um den Wendepunkt dargestellt.

Der Absolutwert der Neigung der Wendetangente gibt den Maxima wert für n_2' in dem betreffenden System an.

Der Gesamtverlauf von n_2' in Abhängigkeit vom Molenbruch is in Abb. 4, 5 und 6 für die Systeme n-Propanol—Wasser, Dioxan— Wasser und Triäthylamin—Was ser dargestellt.

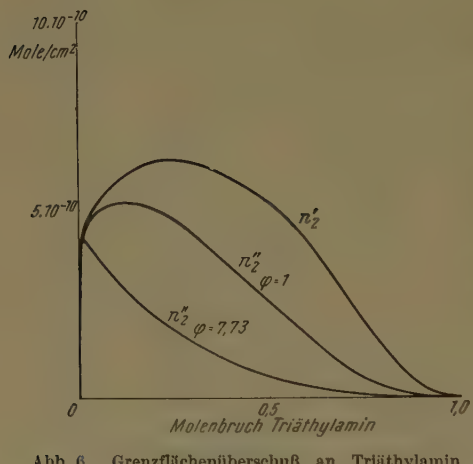


Abb. 6. Grenzflächenüberschuß an Triäthylamin im System Wasser—Triäthylamin.

Diese Abbildungen enthalte außerdem noch die mit verschie denen φ-Werten berechneten Ab hängigkeiten des n_2'' vom Mole bruch. Die tiefste eingezeichnet Kurve bezieht sich auf eine Wert von φ, der gleich dem Ver hältnis der Molvolumina de Komponenten ist; die Kurve fü $\varphi = 1$ würde einer äquivalente Verdrängung entsprechen. Fü Dioxan—Wasser sind zwei Kur ven für dazwischenliegende φ Werte gezeichnet, die deutlic den Einfluß dieser Größen au den Kurvenverlauf erkennen lassen. Man sieht, daß die in einem Syste wirklich auftretenden Grenzflächenüberschüsse über den größten Teil de Konzentrationsbereiches bedeutend kleiner sind als $\left|\frac{\partial n_2}{\partial f}\right|$ und da insbesondere die Lage des Maximums stark gegen kleinere x_2-Wert verschoben ist.

Für eine quantitative Theorie der Adsorption an einer Grenzfläch ist die Kenntnis des molaren Flächenbedarfs der Komponenten notwendi In Tabelle 2 sind zwei Werte dafür angegeben. Der erste ist als Seite fläche des Molekülwürfels, der zweite als kleinste Seitenfläche ein einem Atomkalottenmodell entsprechenden Prismas berechnet, beid unter Zugrundelegung des makroskopischen Molvolumens.

Hier ist der Vergleich mit den in der letzten Spalte eingetragene Reziprokwerten des in jedem System auftretenden maximalen n interessant. Dieses gibt ja nach dem früher Ausgeführten den maximale mit einer monomolekular adsorbierten Schicht verträglichen molare Flächenbedarf der Komponente 2 an. Man sieht, daß für Methan

nd Äthanol tatsächlich genügend Platz für alle adsorbierten Molekel n der Grenzfläche vorhanden ist. Beim n-Propanol wird die Fläche chon recht knapp, leider läßt sich aber wegen der schon beim n-Butanol uftretenden Mischungslücke diese Erscheinung in der Reihe der -Alkohole nicht weiter verfolgen.

Tabelle 2.
Flächenbedarf $cm^2/Mol \cdot 10^{-10}$.

	Würfel	Prisma	φ Würfel	φ Prisma	$\frac{1}{n_2^{\sigma}\text{Max.}}$
Vasser	0,059	0,047	—	—	—
Iethanol	0,102	0,082	1,73	1,76	0,13
thanol.....	0,129	0,106	2,19	2,26	0,14
-Propanol.....	0,152	0,106	2,60	2,26	0,11
-Butanol.....	0,175	0,106	2,98	2,26	—
ceton	0,151	0,137	2,57	2,94	0,11
ioxan	0,166	0,136	2,83	2,91	0,1
riäthylamin	0,231	0,284	3,93	6,1	0,16

Bei den drei weiteren untersuchten Stoffen zeigt sich aber der Effekt emlich eindeutig: immer ist in der Grenzfläche, auch bei möglichst ünstiger Orientierung, zu wenig Platz, um alle adsorbierten Molekel ufzunehmen. Mit anderen Worten, man kommt hier mit der Annahme ner streng monomolekularen Schicht zur Deutung der beobachteten renzflächeneffekte nicht aus.

Alle hier betrachteten Stoffe sind verhältnismäßig wenig grenzflächen-ktiv; daher mag es rühren, daß die beobachteten Abweichungen von em monomolekularen Modell verhältnismäßig gering sind. Es hat aher ein gewisses Interesse, analoge Untersuchungen an stärker grenz-ächenaktiven Substanzen auszuführen, was vorderhand noch an dem ehlen entsprechender Aktivitätsmessungen scheitert. Das Ziel unserer rbeit war es, einen rationellen Weg für die Durchführung solcher ntersuchungen zu zeigen.

Ionentransport in trockenem Papier.

Von

T. Schönfeld und M. Reinharz.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium und dem II. Physikalischen Institu der Universität Wien.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 20. Febr. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 26. Febr. 1953.

Papier verhält sich wegen der in der Zellulose vorhandenen Karboxylgruppen wie ein Ionenaustauscher. Mit Hilfe von radioaktiven Indikatoren kann der Transport adsorbierter Metallionen in spannungsbelastetem trockenem Kondensatorpapier untersucht werden. Bei Spannungen der Größenordnung 10^5 Volt cm^{-1} ist etwa ein Drittel des Gesamtstroms auf Ionenleitung zurückzuführen. Aus der Temperaturabhängigkeit des Ionenstroms wird die Aktivierungsenergie berechnet. Die Bestimmung der Spannungsabhängigkeit des Gesamtstroms und des Ionenstroms ergibt einen exponentiellen Anstieg bei hohen Spannungen. Messungen der Diffusion ergeben Werte der Ionenbeweglichkeit und Aktivierungsenergie, die mit den aus Ionenstrommessungen gewonnenen Werten größenordnungsmäßig übereinstimmen. Die Versuchsergebnisse können durch Platzwechselvorstellungen weitgehend gedeutet werden. Die Ruhelagen der Ionen (Potentialmulden) dürften durch das elektrostatische Feld der Karboxylgruppen der Zellulose entstehen.

Problemstellung.

Die in den Zelluloseketten vorhandenen Karboxylgruppen verleihe Papier die Eigenschaften eines Ionenaustauschers. Die Kapazität i im Vergleich zur Kapazität synthetischer Austauscher gering — sie b trägt ungefähr $5 \cdot 10^{-5}$ Äquivalent pro Gramm —, in qualitativer Hinsic besteht aber Übereinstimmung mit dem Verhalten von synthetische Austauschern mit Karboxylgruppen[1,2].

[1] *E. Broda* und *T. Schönfeld*, Mh. Chem. **81**, 459 (1950).
[2] *T. Schönfeld* und *E. Broda*, Mikrochem. **36/37**, 537 (1951).

Trotz der geringen Austauschkapazität des Papiers beeinflussen seine Ionenaustauschereigenschaften die elektrischen Eigenschaften. So konnten wir bereits in einer früheren Arbeit[3] zeigen, daß die Durchschlagsfestigkeit von Papier durch Behandlung mit verdünnten Säuren verbessert wird. Dieser Effekt muß auf den Ersatz der an den Karboxylgruppen adsorbierten Metallkationen durch Wasserstoffionen zurückgeführt werden. Der wesentliche Unterschied zwischen adsorbierten Wasserstoffionen und adsorbierten Metallkationen besteht nun darin, daß die ersten bedeutend fester gebunden sind und dementsprechend eine geringere Beweglichkeit aufweisen dürften.

Die Beobachtungen der Veränderungen der Durchschlagsfestigkeit und die unbefriedigende Kenntnis des Leitungsmechanismus in Papier ließen eine Untersuchung des Ionentransports in trockenem Papier wünschenswert erscheinen.

Versuchsmethodik.

Da bei geringen Leitfähigkeiten, wie sie beim Papier beobachtet werden, auch bei längeren Versuchszeiten nur sehr geringe Ionenmengen transportiert werden, wurden die Untersuchungen mit Hilfe von Radioelementen möglichst großer spezifischer Aktivität ausgeführt. So konnten kleinste Mengen auf dem relativ einfachen Weg der Aktivitätsmessung mit befriedigender Genauigkeit bestimmt werden. Die radioaktiv markierten Ionen wurden durch Austauschadsorption aus einer Salzlösung in Papierfolien eingebracht, diese Folien dann gegen andere, „inaktive" Folien gepreßt und der Ionentransport nach einer gewissen Belastung im elektrischen Feld bzw. nach einer gewissen Diffusionszeit durch Messung der übergetretenen Aktivität bestimmt.

In erster Linie ist natürlich die Untersuchung der Beweglichkeit der Ionen von Interesse, die tatsächlich in nicht säurebehandeltem Papier vorhanden sind, also vor allem der Natrium- und Kalziumionen. Von diesen Elementen sind jedoch nur Radioelemente mit kurzen Halbwertszeiten oder geringen spezifischen Aktivitäten erhältlich, so daß die hier beschriebenen Versuche mit Rubidium ausgeführt wurden. Die Beweglichkeiten anderer Ionen, vor allem des Natriumions, sind wahrscheinlich von der gleichen Größenordnung, so daß die mit Rubidium erzielten Ergebnisse qualitative Aussagen über das Verhalten von Ionen in trockenem Papier gestatten. Bei der Auswertung der Versuchsergebnisse wird im folgenden immer die Annahme gemacht, daß sich die Rubidiumionen so wie die im Papier ursprünglich vorhandenen Ionen verhalten.

---

[3] *T. Schönfeld* und *M. Reinharz*, Mh. Chem. **83**, 753 (1952).

Zur Verwendung gelangte Rubidiumkarbonat, das im Reaktor von *Harwell* mit Neutronen aktiviert worden war: $^{85}Rb\ (n, \gamma)\ ^{86}Rb$ · Rubidium 86 ist β^--aktiv und zerfällt mit einer Halbwertszeit von 19,5 Tagen. Die maximale Energie der β-Strahlung beträgt 1,82 MeV.

Alle Versuche wurden an Kondensatorpapier (Schöller-Hösch) mit der Dicke 0,01 ± 0,002 mm ausgeführt. Die glatte Oberfläche des Papiers ermöglichte einen guten Kontakt zwischen den einzelnen Papierfolien. Zur Adsorption der radioaktiv markierten Rubidiumionen wurden einzelne Papierfolien in die Lösung des aktivierten Rubidiumkarbonats (0,0086 Mol Rb/Liter) gebracht, wobei weitgehende Absättigung der Karboxylgruppen mit Rubidiumionen erfolgt. Die Adsorption der Wasserstoffionen ist zwar wegen der geringen Dissoziationskonstante der Karbonsäuren sehr stark, so daß andere Ionen durch Wasserstoffionen leicht desorbiert werden bzw. ihre Adsorption durch Anwesenheit von Wasserstoffionen verhindert wird. Bei der Adsorption des Radiorubidiums war die Konzentration der Wasserstoffionen jedoch durch die alkalische Reaktion des Karbonats so weit verringert, daß diese nicht mehr störend wirkten.

Für die Auswertung der Versuche wäre es sehr störend gewesen, wenn neben den durch Ionenaustausch adsorbierten Rubidiumionen auch Rubidiumionen in Form irgendeines Salzes im Papier vorhanden gewesen wären. Eine einfache Berechnung zeigt jedoch, daß man die in Form von Salzen vorliegenden Rubidiummengen durch Waschen mit Wasser so weit herunterdrückt, daß sie gänzlich vernachlässigt werden können: Die Papierfolien wurden zur Aufnahme aktiver Ionen in 15 cm³ Rubidiumkarbonatlösung gebadet. Die Aktivität der Lösung betrug in der für alle Messungen verwendeten Anordnung $2{,}0 \cdot 10^5$ Stöße pro Min. und cm³ Lösung. Nimmt man nun an, daß die Folie etwa ihr Eigenvolumen an Lösung zurückhält, so ergibt sich für die zur Aktivitätsmessung verwendete Standardprobengröße (Durchmesser 3 cm) ein zurückgehaltenes Flüssigkeitsvolumen von $7 \cdot 10^{-3}$ cm³ bzw. eine in Salzform aufgenommene Aktivität von etwa $1{,}4 \cdot 10^3$ Stöße pro Min. Wird nun die Folie einmal in 15 cm³ Wasser gespült, so erfolgt eine Herabsetzung dieser Aktivität um den Faktor $7 \cdot 10^{-3}/15$, es wird also nur mehr eine Aktivität von etwa einem Stoß pro Min. zurückgehalten. Da die adsorbierten Aktivitäten aber etwa 10^4 Stöße pro Min. betragen, ist ein merkliches Zurückhalten gelöster Rubidiumsalze ausgeschlossen.

Vor den Versuchen wurde das Papier zur Entfernung der Feuchtigkeit mindestens 15 Stdn. bei 110° C an der Luft getrocknet. Das Trocknunggleichgewicht stellte sich nach unseren Beobachtungen nach etwa 6 Stdn. ein. Bei den angewendeten Trocknungsbedingungen werden noch Spuren Wasser von der Zellulose festgehalten — es handelt sich hierbei um einige Zehntelprozent des Papiergewichtes[4]. Diese Wassermengen sind, wie z. B. aus der differentiellen Adsorptionswärme an trockener Zellulose (∼ 16 kcal pro Mol)[5, 6] ersichtlich, sehr fest gebunden und, wie die bei der Adsorption auftretende Entropieänderung[7] zeigt, stark orientiert. Die Bewegung der Ionen findet daher nicht in einer das Papier durchdringenden wäßrigen Phase

[4] *P. H. Hermans*, Physics and Chemistry of Cellulose Fibres, S. 186. Amsterdam (1949).

[5] *A. R. Urquhart* und *A. M. Williams*, J. Textile Inst. **15**, T 138 (1924).

[6] *S. E. Sheppard* und *R. T. Newsome*, Ind. Eng. Chem. **26**, 285 (1934).

[7] *A. J. Stamm* und *W. K. Loughborough*, J. Physic. Chem. **39**, 121 (1935).

oder einer Art Lösung des Wassers in der Zellulose statt. Alle Transporterscheinungen wurden bei Temperaturen über 110° C beobachtet, so daß keine Feuchtigkeitsaufnahme nach Abschluß der Trocknung erfolgen konnte.

Für die Untersuchung der Ionenleitung wurden fest aufeinandergepreßte Papierfolien mit hohen Gleichspannungen belastet. Hierzu wurde ein Gerät mit einer maximalen Spannung von 12 kV verwendet. Die Papierfolien wurden im regelbaren Trockenschrank zwischen Plattenelektroden (Durchmesser 2 cm) angeordnet. Zur Messung des Gesamtstromes durch das Plattensystem wurde eine geeichte Spiegelgalvanometeranordnung (Meßgenauigkeit $\pm 1 \cdot 10^{-8}$ Amp.) verwendet, die durch einen 20-Megohm-Widerstand gegen Überlastung bei Überschlägen im Plattensystem geschützt wurde.

Versuchsergebnisse.

Zeitabhängigkeit des Ionentransports im elektrischen Feld.

Nachdem erste, qualitative Versuche ergeben hatten, daß die durch Ionenaustausch adsorbierten Rubidiumionen im Hochspannungsfeld tatsächlich wandern — und zwar nur in Richtung der Kathode —, wurde die Abhängigkeit der übergegangenen Ionenmengen von der Belastungsdauer untersucht. Zwei „aktivierte" Papierfolien wurden zwischen je zwölf „inaktiven" Folien in der beschriebenen Anordnung belastet. Um gut meßbare Effekte zu erzielen, wurden Temperatur und Spannung möglichst groß gewählt, jedoch konnten 180° C (wegen der bei höheren Temperaturen rasch merklich werdenden Papierschädigung) und 9 kV (wegen der Gefahr elektrischen Durchschlages) nicht überschritten werden. Bei Temperaturen unter 100° C waren die Effekte bei Belastungszeiten von einigen Stunden nicht mehr meßbar.

Tabelle 1 gibt die bei 150° C und 180° C gefundenen Ergebnisse wieder. Die aktiven Folien wurden gleichzeitig in der gleichen Rubidiumkarbonatlösung gebadet und besaßen unter den normierten Bedingungen der Aktivitätsmessung eine Aktivität von $\sim 10^4$ Stößen pro Min. Die in Tabelle 1 und auch später verwendete Numerierung der Folien beginnt mit 1 bei der Folie, die den aktiven Folien auf der Kathodenseite benachbart ist. Mit 12 wird dann die der Kathode benachbarte Folie bezeichnet.

Es ergibt sich natürlich die Frage, wie reproduzierbar die Ergebnisse derartiger Versuche sind. Schwankungen sind jedenfalls wegen der Uneinheitlichkeit des Papiers, wegen der sicherlich nicht gut reproduzierbaren Verhältnisse an den Berührungsflächen der einzelnen Papierfolien, wie auch auf Grund von Unterschieden in der Aktivität der „aktiven" Folien zu erwarten. Zur Ermittlung der Reproduzierbarkeit haben wir einen Versuch unter möglichst gleichen Bedingungen 5mal wiederholt und hierbei festgestellt, daß alle Werte innerhalb $\pm 20\%$ vom Mittelwert lagen. Um festzustellen, ob unsere Ergebnisse gewisse

Tabelle 1. Zeitabhängigkeit und räumliche Verteilung der übergetretenen Aktivitäten.
$T = 453°$ K, angelegte Spannung 8,8 kV[8].

Belastungsdauer Min.	Aktivität der Folien (Stöße/Min.)												A_s
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
15	44	7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4	75
30	115	7	4	—	3	—	3	—	—	3	3	5	214
60	318	44	28	15	14	7	—	—	—	—	—	7	529
120	527	76	34	16	10	4	3	5	3	—	—	8	840
180	650	140	68	27	19	11	5	6	3	3	6	14	1264

$T = 423°$ K, angelegte Spannung 8,8 kV[8].

Belastungsdauer Min.	Aktivität der Folien (Stöße/Min.)												A_s
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
60	33	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7	78
120	84	—	—	4	3	—	—	3	—	—	—	9	167
180	118	15	4	—	—	—	—	—	—	—	—	10	201
290	186	14	5	3	—	—	—	—	—	—	—	3	234
375	237	24	10	9	—	—	—	5	—	—	—	4	343

Schlüsse zulassen, haben wir eine Schwankung von $\pm 20\%$ in verschiedenen Abbildungen eingezeichnet.

Bei der Berechnung des Ionenstromes aus den gemessenen Aktivitäten ist zu berücksichtigen, daß nur zwei aktive Folien verwendet wurden, daß aber Ionentransport durch mehrere Folien hindurch stattfindet. Betrachtet man z. B. die Grenzfläche zwischen der aktiven Folie und Folie 1, so erkennt man, daß nicht nur Ionen aus den aktiven Folien, sondern auch Ionen aus den inaktiven Folien auf der Anodenseite während der Versuchsdauer durchtreten. Die Aktivität, die bei Verwendung eines dicken Stoßes aktiver Folien durchgetreten wäre (A_s), berechnet man nun aus den Aktivitäten der einzelnen Folien (bei Verwendung von zwei aktiven Folien) mit Hilfe des folgenden, leicht ableitbaren Ausdrucks:

$$A_s = (A_1 + A_2) + 2\,(A_3 + A_4) + 3\,(A_5 + A_6) + \ldots 6\,(A_{11} + A_{12}) \quad (1)$$

oder allgemein bei Verwendung von n aktiven Folien:

$$A_s = (A_1 + A_2 + \ldots A_n) + 2\,(A_{n+1} + \ldots A_{2n}) + 3\,(A_{2n+1} + \ldots A_{3n}) + \ldots$$

bzw.

$$A_s = \sum_{k}^{} k \sum_{(k-1)n+1}^{kn} A_i, \quad (2)$$

[8] Bei der verwendeten Probendicke (26 Folien) gilt:

$$8{,}8\ \text{kV} = 3{,}38 \cdot 10^5\ \text{Volt} \cdot \text{cm}^{-1}.$$

wobei $A_1, A_2 \ldots A_n$ die in die einzelnen Folien übergegangenen Aktivitäten bezeichnen. Aus A_s kann dann mit Hilfe der spezifischen Aktivität des verwendeten Radioelements und der relativen Absättigung des Papiers mit dem Radioelement der Strom berechnet werden (siehe unten). Für genaue Bestimmungen muß mit einer möglichst dicken aktiven Schicht gearbeitet werden, da sonst die Aktivitäten der entfernteren Folien, die beträchtliche Schwankungen aufweisen, bei der Berechnung von A_s mit großen Faktoren multipliziert werden.

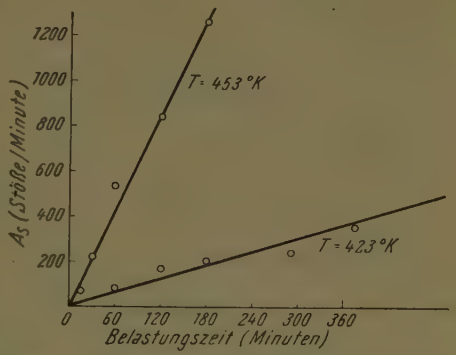


Abb. 1. Abhängigkeit des Aktivitätsüberganges von der Belastungszeit.

Trägt man die Aktivitäten A_s, die den übergegangenen Ionenmengen proportional sind, gegen die Belastungsdauer auf (Abb. 1), so erhält man eine befriedigende Bestätigung der zu erwartenden Proportionalität zwischen Ionentransport und Zeit. Tabelle 1 zeigt auch, daß nach einem Absinken der Aktivität von Folie zu Folie in Richtung der Kathode, in der letzten Folie (Nr. 12) wieder größere Aktivitäten auftreten. Erste Versuche, die Gesetzmäßigkeiten dieses Überganges von Ionen auf die letzte Folie aufzufinden, blieben ohne Erfolg — vor allem wegen der für diese Untersuchungen zu geringen spezifischen Aktivität des verwendeten Rubidiumkarbonats.

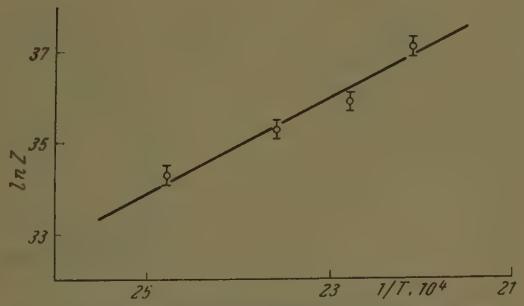


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit des Ionenstromes. (60 Min. belastet, $E = 3{,}38 \cdot 10^5$ Volt cm^{-1}, $q = 3{,}14$ cm^2.)

Temperaturabhängigkeit des Ionenstromes.

Unter gleichen Bedingungen hergestellte Proben (12 inaktive, 2 aktive und wieder 12 inaktive Folien) wurden bei verschiedenen Temperaturen 60 Min. mit 8,8 kV belastet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Trägt man den Logarithmus der übergegangenen Ionenmenge Z gegen $1/T$ auf (Abb. 2), so erhält man annähernd eine Gerade. Für die

Temperaturabhängigkeit des Ionenstromes gilt also ein Ausdruck von der Form:

$$i = i_0 e^{-\frac{a}{kT}}. \qquad (3)$$

Allerdings gestattet die Ungenauigkeit der einzelnen Meßpunkte nur eine ungefähre Berechnung der Aktivierungsenergie a: diese liegt bei $1{,}4 \cdot 10^{-12}$ erg (0,9 eV oder 20 kcal/Mol), wobei die Ungenauigkeit unter Umständen bis $\pm 25\%$ betragen könnte.

Tabelle 2. Temperaturabhängigkeit des Ionenstromes.
Belastungsdauer 60 Min., angelegte Spannung 8,8 kV[8], $q = 3{,}14$ cm[2].

$T°$ K	A Stöße/Min.	Anzahl der übergetretenen Ionen Z	Aktivitätsverhältnis K
403	25	$7{,}5 \cdot 10^{14}$	$3{,}0 \cdot 10^{13}$
423	78	$20{,}3 \cdot 10^{14}$	$2{,}6 \cdot 10^{13}$
438	115	$34{,}5 \cdot 10^{14}$	$3{,}0 \cdot 10^{13}$
453	495	$128{,}6 \cdot 10^{14}$	$2{,}6 \cdot 10^{13}$

Spannungsabhängigkeit des Ionenstromes.

Die Abhängigkeit des Ionenstromes von der Spannung wurde im Bereich 5 bis 9 kV untersucht (Tabelle 3); bei geringeren Spannungen waren die übergetretenen Aktivitäten zu gering. Aus Abb. 3 ist ersichtlich, daß der Strom nicht proportional der angelegten Spannung zunimmt. Vielmehr scheint bei den

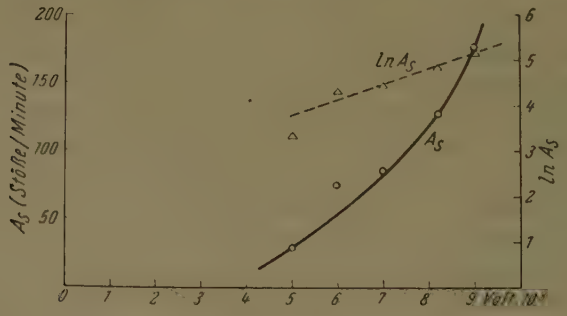


Abb. 3. Spannungsabhängigkeit des Ionenstromes.
($T = 453° K$, 30 Min. belastet, $q = 3{,}14$ cm[2], $K = 3{,}06 \cdot 10^{13}$.)

höheren Spannungen eine exponentielle Abhängigkeit folgender Form zu gelten:

$$i = i_0' e^{bE}, \qquad (4)$$

wobei mit E das Potentialgefälle (Feldstärke) und mit b eine Konstante bezeichnet wird.

Der Ionenstromanteil der Gesamtleitfähigkeit des trockenen Papiers.

Aus den übergegangenen Aktivitäten (A_s) läßt sich der Ionenstrom berechnen. Hierzu muß die spezifische Aktivität oder eine ihr proportionale Größe bekannt sein. Zur Ermittlung dieses Umrechnungsfaktors wurde folgende Methode angewendet: der Stammlösung des markierten Rubidiumkarbonats mit einer Konzentration von 1 g pro Liter wird ein Tropfen entnommen, auf eine Unterlage aufgebracht, dort schnell abgewogen und dann die Aktivität des eingetrockneten Tropfens gemessen. Aus der gemessenen Aktivität berechnet man, wie vielen Rubidiumatomen eine Aktivität von einem Stoß in der Minute bei Messung in der Standardanordnung entspricht. Diese Größe — sie wird im folgenden als Aktivitätsverhältnis (K) bezeichnet — muß natürlich mit dem Abklingen der Aktivität entsprechend korrigiert werden. Bei unseren Versuchen war K von der Größenordnung 10^{13}, so daß also noch 10^{14} Atome bzw. 10^{-10} Mol Rubidium nachgewiesen werden konnten.

Tabelle 3. Spannungsabhängigkeit des Ionenstromes.
$T = 453°$ K, Belastungsdauer = 30 Min.,
$q = 3{,}14$ cm², $k = 3{,}06 \cdot 10^{13}$.

Spannung kV [9]	A Stöße/Min	Anzahl der übergetretenen Ionen Z
5,0	29	$8{,}8 \cdot 10^{14}$
6,0	75	$23{,}0 \cdot 10^{14}$
7,0	86	$26{,}3 \cdot 10^{14}$
8,2	126	$38{,}6 \cdot 10^{14}$
9,0	176	$53{,}9 \cdot 10^{14}$

Durch Messung des Gesamtstromes durch die Papierprobe mit Hilfe des Spiegelgalvanometers während der Belastung der Probe und darauffolgender Bestimmung der übergegangenen Ionenmenge durch Messung der Aktivität wurde der Ionenstromanteil an der Gesamtleitfähigkeit bei mehreren Proben ermittelt (Tabelle 4). Für den Ionenstrom (in Ampere) gilt die Beziehung $i = Z \cdot F/(N_L \cdot t)$ ($Z = K \cdot A_s =$ Zahl der übergetretenen Ionen, $t =$ Belastungsdauer in Sek., $F =$ *Faraday*sche Konstante und $N_L =$ *Loschmidt*sche Zahl).

Tabelle 4. Ermittlung des Ionenstromanteiles.

$T°$ K	Spannung kV	Belastungszeit Min.	Ionenzahl Z	Ionenstrom Amp.	Gesamtstrom Amp.	Ionenstrom in % des Gesamtstroms
453	8,6	30	$2{,}73 \cdot 10^{15}$	$2{,}4 \cdot 10^{-7}$	$8{,}5 \cdot 10^{-7}$	28,8
453	8,8	30	$4{,}05 \cdot 10^{15}$	$3{,}6 \cdot 10^{-7}$	$12{,}0 \cdot 10^{-7}$	30,1
438	8,8	38	$2{,}22 \cdot 10^{15}$	$1{,}5 \cdot 10^{-7}$	$4{,}3 \cdot 10^{-7}$	36,3

[9] Bei der verwendeten Probendicke (26 Folien) gilt:

$$1 \text{ kV} = 3{,}84 \cdot 10^4 \text{ Volt} \cdot \text{cm}^{-1}.$$

Aus Tabelle 4 ist ersichtlich, daß der Ionenstromanteil etwa ein Drittel des Gesamtstromes ausmacht. Ähnliche Werte wurden auch bei niedrigeren Spannungen — herunter bis zu 5 kV — beobachtet. Es scheint also keine ausgeprägte Spannungsabhängigkeit des Ionenstromanteiles vorzuliegen.

Diffusion der Ionen in trockenem Papier.

Die enge Beziehung, die zwischen Diffusion und Ionenleitung besteht, ließ es wünschenswert erscheinen, die Diffusionskonstante zu bestimmen und mit der Ionenleitfähigkeit zu vergleichen. Hierzu wurden aktive Folien gegen mehrere inaktive Folien gepreßt, längere Zeit im Trockenschrank belassen und dann die übergetretenen Aktivitäten durch Messung in der Standardanordnung bestimmt (Tabelle 5). Aktivitäten wurden durchwegs nur in der ersten, mit der aktiven Folie in Berührung befindlichen Folie beobachtet. Aus diesem Grund und wegen des relativ geringen Aktivitätsübertrittes konnten die aktive und die benachbarten inaktiven Folien als ein in der Diffusionsrichtung unendlich ausgedehntes System betrachtet werden; für diesen Fall ist die Lösung der *Fick*schen Differentialgleichung bekannt[10],

Tabelle 5. Ionentransport durch Diffusion.
$t = 10$ Stdn., $q = 7{,}0$ cm², $c = 7{,}5 \cdot 10^{19}$, $K = 1{,}5 \cdot 10^{13}$.

$T°$ K	A Stöße/Min.	Anzahl der übergetretenen Ionen Z	D cm²·sek⁻¹
383	4	$6 \cdot 10^{13}$	$1{,}1 \cdot 10^{-18}$
243	39	$59 \cdot 10^{13}$	$1{,}1 \cdot 10^{-16}$
453	109	$163 \cdot 10^{13}$	$8{,}1 \cdot 10^{-16}$

$$Z = q \cdot c \sqrt{D \cdot t/\pi} \quad \text{oder} \quad D = Z^2 \pi/(t \cdot q^2 \cdot c^2), \tag{5}$$

wobei D den Diffusionskoeffizienten, Z die Zahl der übergetretenen Ionen, q den Querschnitt, durch den Diffusion erfolgt, c die ursprüngliche Konzentration der diffundierenden Teilchen und t die Dauer der Diffusion bezeichnet. Z und c werden mit Hilfe des Aktivitätsverhältnisses aus der übergetretenen Aktivität (A) bzw. aus der ursprünglichen Aktivität einer „aktiven" Folie berechnet.

Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten (siehe Abb. 4) liefert nun ebenfalls einen Wert für die Aktivierungsenergie der Ionenwanderung; wir erhielten $a = 2{,}2 \cdot 10^{-12}$ erg (1,4 eV oder 32 kcal/Mol), wobei die Ungenauigkeit von der gleichen Größenordnung wie bei dem aus den Strommessungen berechneten Wert sein kann.

[10] Siehe z. B. *W. Jost*, Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen, S. 14. Leipzig (1937).

Zum Vergleich der Diffusions- und Ionenstrommessungen haben wir aus einigen Stromwerten mit Hilfe der *Einstein*schen Beziehung Diffusionskoeffizienten berechnet:

$$D = k \cdot T \cdot B = k \cdot T \cdot Z/(q \cdot t \cdot c \cdot e \cdot E), \qquad (6)$$

wobei k die *Boltzmann*sche Konstante, B die Beweglichkeit der Ionen (in $cm \cdot sek^{-1} \cdot dyn^{-1}$), e die elektrische Elementarladung (in $est \cdot E.$) und E die Feldstärke (in $est \cdot E \cdot cm^{-1}$) bezeichnen. Allerdings stellt die *Einstein*sche Beziehung bei den angewendeten Bedingungen der Ionenstrommessungen — vor allem wegen der Spannungsabhängigkeit der Ionenbeweglichkeit — nur eine grobe Näherung dar (siehe unten), so daß auf diesem Wege ausschließlich größenordnungsmäßige Überprüfungen möglich sind. Tabelle 6 zeigt, daß die aus den Strommessungen berechneten Diffusionskoeffizienten mit den direkt ermittelten Diffusionskoeffizienten in der Größenordnung übereinstimmen.

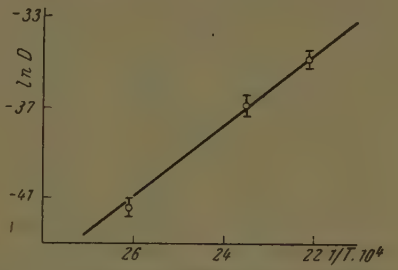


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit der Diffusion.

Tabelle 6. Berechnung der Diffusionskoeffizienten aus Ionenstrommessungen.
$c = 7{,}5 \cdot 10^{19}$, $q = 3{,}14\ cm^2$.

$T°\ K$	Anzahl der übergetretenen Ionen Z	Feldstärke $Volt \cdot cm^{-1}$	t Sek.	D aus Ionenstrom $cm^2 \cdot sek^{-1}$	D aus Diffusion $cm^2 \cdot sek^{-1}$
423	$2{,}03 \cdot 10^{15}$	$330 \cdot 10^3$	3600	$2{,}56 \cdot 10^{-16}$	$1{,}1 \cdot 10^{-16}$
453	$1{,}29 \cdot 10^{16}$	$330 \cdot 10^3$	3600	$17{,}5 \cdot 10^{-16}$	$8{,}1 \cdot 10^{-16}$
453	$2{,}63 \cdot 10^{15}$	$269 \cdot 10^3$	1800	$9{,}0 \cdot 10^{-16}$	$8{,}1 \cdot 10^{-16}$
453	$8{,}85 \cdot 10^{14}$	$192 \cdot 10^3$	1800	$4{,}3 \cdot 10^{-16}$	$8{,}1 \cdot 10^{-16}$

Diskussion.

Eine Reihe unserer Beobachtungen weist darauf hin, daß der Ionentransport in Papier auf Platzwechselvorgängen beruht. Bevor wir die Übereinstimmung der Ergebnisse mit den Platzwechselvorstellungen diskutieren, muß aber die Unordnung im Aufbau des Papiers betont werden. Vor allem dürfte die Anordnung der Karboxylgruppen entlang der Zelluloseketten eine statistische sein, so daß die Karboxylgruppen manchmal nur wenige Glukoseringe, manchmal aber auch zweihundert oder mehr Glukoseringe voneinander entfernt sein können. Denkbar

wäre es auch, daß die Zahl der Karboxylgruppen in den kristallinen Bezirken der Zellulose geringer ist als in den nicht geordneten. Weiters wird man annehmen müssen, daß die Ionenbeweglichkeit von der Packung der Zelluloseketten beeinflußt wird, z. B. daß sie bei dichterer Packung abnimmt. Schließlich existieren im Papier Hohlräume der verschiedensten Dimensionen, die offensichtlich den Ionentransport in der einen oder anderen Form beeinflussen. Auch hinsichtlich der dielektrischen Eigenschaften ist das Papier inhomogen, so daß bei der Belastung im elektrischen Feld in verschiedenen Bezirken des Papiers verschiedene Feldstärken auftreten. Es muß auch darauf hingewiesen werden, daß bei der Untersuchung der Ionenwanderung in Papier mehrere Faktoren, insbesondere der Kontakt zwischen den einzelnen Folien, nicht mit Sicherheit reproduziert werden konnten. Schließlich haben wir auch noch keinen Einblick, inwieweit die Ionenströme im Papier durch Polarisationserscheinungen an den Elektroden oder Foliengrenzflächen beeinflußt werden. Aus all diesen Gründen ist es eher überraschend, daß die für Stoffe mit relativ hoher Ordnung — insbesondere für Kristalle — abgeleiteten Platzwechselbeziehungen bei den Vorgängen im Papier überhaupt anwendbar sind.

Abschätzung der Aktivierungsenergie auf Grund von Platzwechselvorstellungen.

Schon die Größe der Aktivierungsenergie zeigt, daß bei der Ionenwanderung relativ starke Kräfte überwunden werden müssen. Diese sind offenbar, da es sich um einen Ionentransport handelt, elektrostatischer Natur. Die Übereinstimmung der Potentialmulden mit den Karboxylgruppen, als einzigen Zellulosebausteinen, von denen Ionenkräfte ausgehen, läßt sich durch eine Abschätzung der Aktivierungsenergie wahrscheinlich machen. Nimmt man nämlich an, daß vorwiegend Natriumionen transportiert werden und daß der Ladungsabstand in der Ruhelage des transportierten Ions ($[—CO_2]^-—[Na]^+$) etwa 2,5 Å beträgt, so ist das Potential des Ions in dieser Lage — 3,5 bis — 4,5 V. Weiters können wir einen Wert für den durchschnittlichen Abstand von zwei Karboxylgruppen aus ihrer Konzentration im Papier berechnen (30 Å), woraus sich ein Potential von etwa — 2 V in der Mitte zwischen zwei elektrisch nicht durch ein adsorbiertes Ion abgesättigten Karboxylgruppen — das heißt also am Sattelpunkt eines Ionensprunges — ergibt. Die Potentialdifferenz zwischen diesen beiden Stellen ist die Aktivierungsenergie der Ionenwanderung und würde demnach 1,5 bis 2,5 eV betragen. (Für Rubidiumionen errechnet sich wegen des größeren Ionenradius eine kleinere Aktivierungsenergie — etwa 1 bis 1,5 eV.)

Beziehungen für die Temperatur- und Spannungsabhängigkeit des Ionenstromes.

Nimmt man in Analogie zu den Platzwechselansätzen für Kristalle[11] oder Flüssigkeiten[12] an, daß die mittlere Platzwechselwahrscheinlichkeit eines Ions in einer Richtung durch die in einem nicht zu großen Temperaturbereich gültige Beziehung

$$\nu = \nu_\infty \, e^{-a/kT} \tag{7}$$

gegeben ist, wobei ν_∞ eine temperaturabhängige Konstante und a die Höhe der Potentialschwelle bezeichnen, so gilt für den Ionenstrom pro cm²

$$i = 2\,c \cdot e \cdot \delta \cdot \nu_\infty \cdot e^{-a/kT} \sin \mathrm{h} \frac{E\,e\,\delta}{2\,kT}, \tag{8}$$

wobei δ den Abstand der Ruhelagen voneinander bezeichnet. Ausdruck (8) geht bei hohen Spannungen — wenn $\frac{E\,e\,\delta}{2\,kT} > 1$ — in folgenden Ausdruck über:

$$i = c \cdot e \cdot \delta \cdot \nu_\infty \cdot e^{-(a - E\,e\,\delta/2)/kT}. \tag{9}$$

Bei den von uns verwendeten Spannungen sind die Unterschiede zwischen diesen beiden Ausdrücken nur noch gering (unter der Annahme $\delta = 30$ Å beträgt dieser Unterschied bei 7 kV 9%).

Die beobachtete Temperatur- und Spannungsabhängigkeit des Ionenstromes [Ausdrücke (3) und (4)] steht hiermit im Einklang. Allerdings ist die Spannungsabhängigkeit des Ionenstromes ($d \ln i/dE$) etwa doppelt so groß, als man bei Verwendung von $\delta = 30$ Å berechnet. Dieser Unterschied könnte auf das Auftreten höherer Feldstärken in gewissen Papierbezirken oder auf folgende Tatsachen zurückzuführen sein: Größere Abstände zwischen Ruhelagen erzeugen höhere Potentialschwellen. Die Aktivierungsenergie des Ionenstromes ist nun kein einfacher arithmetischer Mittelwert aus allen Potentialschwellen, sondern wird gerade von den Stellen mit hohen Schwellen stark abhängen, auch wenn solche nur in relativ geringer Zahl vorhanden sind. Gerade diese Schwellen werden aber durch das angelegte Feld bedeutend mehr erniedrigt, als man unter Heranziehung des durchschnittlichen Ionenabstandes berechnet.

Vergleich der Diffusions- und Strommessungen.

Für die Diffusion gilt auf Grund der Platzwechselvorstellungen:

$$D = \delta^2 \nu = \delta^2 \nu_\infty e^{-a/kT} \tag{10}$$

und durch Einsetzen von Ausdruck (8) erhält man:

[11] Siehe z. B. *F. Seitz*, Modern Theory of Solids. New York (1940).
[12] Siehe z. B. *K. Wirtz*, Z. Naturforsch. **3** a, 672 (1948).

$$D = \frac{i\,\delta}{2 \cdot e \cdot c \cdot \sin h \frac{E\,e\,\delta}{2\,kT}}, \qquad (11)$$

welcher Ausdruck bei kleinen Feldstärken in die *Einstein*sche Beziehung übergeht.

Ein Vergleich der Ausdrücke (9) und (10) läßt erkennen, daß für die Aktivierungsenergie des Ionenstromes bei hohen Feldstärken ein kleinerer Wert als für die Aktivierungsenergie der Diffusion zu erwarten ist. Unter der Annahme homogenen Feldes im Papier berechnet man bei 8,8 kV angelegter Spannung und $\delta = 30$ Å eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie um etwa 0,05 eV. Die im Papier auftretenden Schwankungen in der Feldstärke und des Ruhelagenabstandes sollten diesen Wert vergrößern. Die aus den Ionenstromwerten (bei 8,8 kV) berechnete Aktivierungsenergie ist tatsächlich niedriger als die aus der Diffusion ermittelte; allerdings gestattet die Ungenauigkeit der Messungen keine vollständig sichere Aussage.

Berechnet man D aus den Strommessungen nach Ausdruck (11), so erhält man im Vergleich zu den Diffusionsversuchen niedrigere Werte, was unter anderem auf eine stärkere Pressung der Folien bei den Diffusionsversuchen zurückzuführen sein könnte.

Ionenbeweglichkeit und Papierstruktur.

Gewisse Aussagen über den Ionenleitungsmechanismus sind auch auf Grund der räumlichen Verteilung der aktiven Ionen möglich, die bei Einwirkung elektrischer Felder übertreten. Es läßt sich nämlich durch Wahrscheinlichkeitsrechnung zeigen, daß bei gleicher Beweglichkeit aller Ionen und gleich gutem Übergang an allen Stellen einer Foliengrenzfläche ein merklicher Übertritt aktiver Ionen in eine andere als die erste Folie unter den angewendeten Versuchsbedingungen (Zeit und Spannung) in keinem Falle möglich wäre[13]. Da aber Aktivitäten auch bis zur siebenten und achten Folie beobachtet wurden (siehe Tabelle 1), gibt es offenbar Bezirke großer Ionenbeweglichkeit oder großer Feldstärke, die einen schnellen Transport der Ionen in der Feldrichtung ermöglichen. Diese Bezirke, die man als bevorzugte Bahnen des Ionenstromes bezeichnen kann, sind wegen der Inhomogenität des Papiers durchaus vorstellbar.

Es ist anzunehmen, daß die Ionenbeweglichkeit in verschiedenen Papieren verschieden groß ist; auch das Auftreten einer Anisotropie der Ionenbeweglichkeit in Papieren ist durchaus denkbar, da diese Stoffklasse z. B. hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften oft sehr erhebliche Anisotropieeffekte aufweist. Die hier berichteten Ergebnisse

[13] *M. Reinharz*, Dissertation Univ. Wien (1952).

geben also einen ersten, größenordnungsmäßigen Einblick in die Ionentransportvorgänge in Papier; die Zusammenhänge zwischen Ionenbeweglichkeit und anderen Papiereigenschaften müssen noch untersucht werden.

Die verwendete Versuchsmethodik eignet sich allgemein zur Untersuchung der Ionenleitung in Isoliermaterialien. In etwas abgeänderter Form könnte sie auch zur Untersuchung der Rolle des Ionentransportes bei Oberflächenleitung herangezogen werden.

Wir danken Prof. Dr. *L. Ebert* und Doz. Dr. *E. Broda* für die Förderung dieser Arbeit. Die Belastungen im Hochspannungsfeld erfolgten mit einem von der Fa. Kapsch zur Verfügung gestellten Gerät, wofür wir dieser Firma und insbesondere Dr. *J. Erber* bestens danken. Die Aktivitätsmessungen wurden mit einem aus den Mitteln der *Treitel*-Stiftung der Akademie der Wissenschaften erbauten Zählgerät durchgeführt.

Die Synthese des mit C^{14} markierten Coniferins.

Von

K. Kratzl und G. Billek.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 10. Febr. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 26. Febr. 1953.)

Als Grundlage für radiochemische Arbeiten zur Biogenese des Lignins wird das am C 2 der Seitenkette mit C^{14} markierte Coniferin synthetisiert. Von den drei ausgearbeiteten Synthesewegen war jener am zweckmäßigsten, bei dem der aktive Malonester zur Säure verseift und diese mit Tetraacetyl-glukovanillin zur entsprechenden Ferulasäure umgesetzt wurde. Die Reduktion des Säurechlorids mit LAH und Verseifung der Acetyle ergab radioaktives Coniferin mit $7{,}5 \cdot 10^4$ Zerfällen/Min. mg. Auf dem gleichen Wege gelang die Synthese des Syringins.

Den Zusammenhang zwischen dem im Cambialsaft von Coniferen vorkommenden Coniferin bzw. dessen Aglukon Coniferylalkohol und dem Lignin hatte zuerst *Klason*[1] erkannt. Das entsprechende Pyrogallolderivat, das Syringin, wurde zwar aus verschiedenen Pflanzen isoliert, doch ist sein Vorkommen im Cambialsaft von Angiospermen noch weniger untersucht. Über die Kondensation von monomeren Phenylpropanbausteinen zu polymeren Ligninkörpern ist noch nicht viel Sicheres bekannt. *Erdtmann*[2] und *Aulin-Erdtmann*[3] fanden in der Bildung des Dehydro-di-isoeugenols durch Dehydrierung des Isoeugenols ein viel beachtetes Modell für die Kondensation ähnlich gebauter Phenylpropanderivate.

Die entscheidenden Versuche in neuerer Zeit stammen aber von *Freudenberg* und Mitarbeiter[4]. Die Heidelberger Schule konnte zeigen

---

[1] *P. Klason*, Tekn. Tidskr. Afdelingen Kemi Metallurgie **23**, 49 (1893); Ark. Kemi, Mineral. Geol. **3**, 1 (1908); Ber. dtsch. chem. Ges. **53**, 706 (1920).

[2] *H. Erdtmann*, Ann. Chem. **503**, 283 (1933).

[3] *G. Aulin-Erdtmann*, Svensk Kem. Tidskr. **54**, 168 (1942).

[4] *K. Freudenberg, H. Reznik, H. Boesenberg* und *D. Rasenack*, Ber. dtsch. chem. Ges. **85**, 641 (1952).

daß durch Dehydrierung des Coniferylalkohols Dehydrierungspolymere gebildet werden, die dem Lignin sehr nahe stehen. Auch gelang es *Freudenberg*, in der Cambialzone ein glukosidspaltendes Ferment nachzuweisen, welches aus dem Coniferin den Alkohol in Freiheit setzt, der dann durch die anwesenden Dehydrasen zu Lignin kondensiert werden kann.

Ob ein der Pflanze, sei es über die Wurzel oder mittels Gewebekulturen[5], zur Verfügung gestelltes Coniferin zum Aufbau des Lignins verwendet werden kann, sollen Versuche mit markiertem Coniferin zeigen.

Wir haben uns schon vor einigen Jahren mit der Entstehung des Lignins aus Depotsubstanzen (etiolierte Kartoffelkeimlinge) beschäftigt und nachgewiesen, daß bei Ausschluß der laufenden Assimilation, also aus dem Depot, aromatisches, das heißt zu Vanillin bzw. Syringaaldehyd abbaufähiges Lignin entsteht[6]. Dabei konnte auch gezeigt werden, daß die keimende Pflanze von Coniferin auch in höheren Konzentrationen kaum gehemmt wird[7]. Dies steht im Gegensatz zu anderen „Ligninbausteinen", wie z. B. Coniferylaldehyd, Methylconiferylaldehyd und anderes. Die damalige Methodik war allerdings ungeeignet, um eine Resorption oder einen Einbau in das Lignin festzustellen. Erst mit Hilfe des markierten Coniferins bzw. anderer „Ligninbausteine" hoffen wir, dieser Frage nähertreten zu können.

Die erste Synthese des Coniferins wurde von *Pauly*[8] durch Hefereduktion des Tetraacetyl-gluko-coniferylaldehyds durchgeführt. *Freudenberg*[9] hat das Coniferin partialsynthetisch erhalten, indem er Coniferylbenzoat (Siambenzoe) zum Coniferylalkohol verseifte und diesen mit Acetobromglukose zum Coniferin umsetzte. Der Coniferylalkohol kann ferner nach *Allen*[10] aus Acetylferulasäureäthylester mittels LAH-Reduktion dargestellt werden, wodurch, wie bereits *Freudenberg*[9] vorgeschlagen hatte, die erste, rein chemische Synthese des Coniferins möglich wäre. Wir haben diese Synthese durchgeführt und können die von den Autoren bei den einzelnen Stufen angegebenen Ausbeuten bestätigen.

Wir hatten die Absicht, das C 2-Atom der Seitenkette des Coniferins zu markieren, wofür uns ein am C 2-Atom mit C^{14} markierter Malonsäurediäthylester zur Verfügung stand. Somit war sowohl die Synthese mittels Hefereduktion als auch der von *Freudenberg* vorgeschlagene Weg für unsere Zwecke ungeeignet. Letzterer unter anderem auch deshalb,

---

[5] Diese Versuche werden am Botanischen Institut der Hochschule für Bodenkultur in Wien, Leitung Prof. Dr. *J. Kisser*, durchgeführt.

[6] *K. Kratzl*, Exper. **4**, 110 (1948).

[7] *K. Kratzl* und *M. Nellboeck-Hochstetter*, Mh. Chem. **83**, 792 (1952).

[8] *H. Pauly* und *K. Feuerstein*, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 1031 (1927).

[9] *K. Freudenberg* und *F. Bittner*, Ber. dtsch. chem. Ges. **83**, 600 (1950).

[10] *C. F. H. Allen* und *J. R. Byers*, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 2683 (1949).

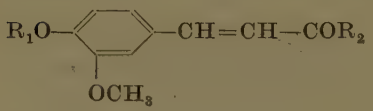
weil die von *Allen*[10] angewandte Vorschrift von *Fosdick*[11] zur Herstellung der Acetylferulasäure auf einer *Perkin*-Reaktion beruht.

Von *Knoevenagel*[12] wurde durch Kondensation von Vanillin mit Malonsäurediäthylester der Vanillalmalonsäurediäthylester und daraus die Vanillalmalonsäure hergestellt. Es gelang uns jedoch nicht, diese in guter Ausbeute zur Ferulasäure zu dekarboxylieren. Somit schied auch diese Möglichkeit aus.

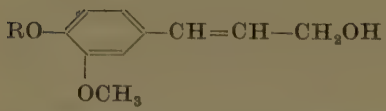
Wir haben daher Malonsäure, die über das Calciumsalz aus dem Ester auch in kleineren Mengen glatt herstellbar ist, als Ausgangsprodukt herangezogen und kondensierten diese nach *Vorsatz*[13] bzw. *Freudenberg*[14] mit Vanillin zur Ferulasäure, die sich in Pyridin mit Essigsäureanhydrid in guter Ausbeute acetylieren ließ. Somit war für eine Totalsynthese des Coniferins, ausgehend vom Malonsäurediäthylester folgender Weg möglich:

Syntheseweg A.

Malonsäurediäthylester (I)—Malonsäure (II)—Ferulasäure (III)—Acetylferulasäure (IV)—Acetylferulasäurechlorid (V)—Acetylferulasäureäthylester (VI)—Coniferylalkohol (VII)—Triacetylconiferin (VIII)—Coniferin (IX).



III. $R_1 = H$ $R_2 = OH$
IV. $R_1 = CH_3CO$ $R_2 = OH$
V. $R_1 = CH_3CO$ $R_2 = Cl$
VI. $R_1 = CH_3CO$ $R_2 = C_2H_5O$



VII. R = H
VIII. R = Triacetyl-glukosido-
IX. R = Glukosido-

Hierbei sind im Falle der Synthese mit den markierten Verbindungen acht Stufen mit aktiven Substanzen durchzuführen. Außerdem liefert die Ferulasäuresynthese nur mit einem Malonsäureüberschuß eine Ausbeute von 90%, bezogen auf Malonsäure werden bestenfalls 70% erhalten.

Syntheseweg B.

Die hierbei erzielten Verbesserungen und Abkürzungen gegenüber Weg A beruhen vor allem auf folgendem:

1. Acetylvanillin gibt mit Malonsäure analog der Vorschrift von *Freudenberg*[14] direkt die Acetylferulasäure.

[11] *L. S. Fosdick* und *A. C. Starke*, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 3352 (1940).
[12] *E. Knoevenagel* und *F. Albert*, Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 4481 (1904).
[13] *F. Vorsatz*, J. prakt. Chem. **145**, 265 (1936).
[14] *K. Freudenberg* und *R. Dillenburg*, Ber. dtsch. chem. Ges. **84**, 67 (1951).

2. Malonsäuremonoäthylester läßt sich, wie auch *Freudenberg*[15] jüngst mitteilte, glatt mit Vanillin zum Ferulasäureäthylester kondensieren, der dann acetyliert wurde; mit Acetylvanillin konnte, allerdings in schlechterer Ausbeute, direkt Acetylferulasäureäthylester erhalten werden. In unserem Falle stellte dies jedoch keine Verbesserung dar, da der reine Halbester in kleinen Mengen nur schwer zugänglich ist.

3. Die Stufe des Säurechlorids konnte umgangen werden, indem aus der Säure mit Diazomethan der Methylester hergestellt wurde, der ebenfalls analog *Allen*[10] reduzierbar war.

4. Schließlich gelang es, auch das Acetylferulasäurechlorid mit LAH zu reduzieren, wobei die Reduktion auch bei Zimmertemperatur ohne Angriff der Doppelbindung verlief, wenn die LAH-Lösung zum Säurechlorid getropft und damit ein Überschuß des Reduktionsmittels jeweils vermieden wird. Diese Methodik fand auch im endgültigen Syntheseweg C Anwendung.

Damit umfaßt dieser Syntheseweg die Verbindungen I, II, IV, V oder VI, VII, VIII und IX und konnte auf sechs Stufen mit aktiven Verbindungen verkürzt werden. Die Gesamtausbeute ist jedoch nur sehr gering. So konnte bei der Umsetzung des Coniferylalkohols mit Acetobromglukose die angegebene Ausbeute von 34% nicht erhöht werden. Außerdem stellt der Coniferylalkohol eine äußerst empfindliche und nur schlecht kristallisierende Substanz dar, so daß nach einem Weg gesucht wurde, der die Herstellung dieser Verbindung als Zwischenstufe vermeidet.

Syntheseweg C.

Wir haben daher Versuche unternommen, Ester der Tetraacetyl-glukoferulasäure mit LAH direkt zum Coniferin zu reduzieren. Diese Ester sind jedoch in Äther nur sehr schwer löslich; eine Anwendung der für schwer lösliche Substanzen vorgeschlagenen Soxhletmethode der LAH-Reduktion scheidet aus, da bei tiefen Temperaturen gearbeitet werden muß, um einen Angriff der Doppelbindung zu vermeiden. Schließlich wurde in einem Äther-Dioxan-Gemisch das geeignetere Lösungsmittel gefunden.

Die vollständige Reduktion des Tetraacetyl-gluko-ferulasäure*methyl*esters, den wir mit Diazomethan in besserer Ausbeute als *Hann*[16] erhielten, erfordert die Hydrogenolyse von fünf Esterbindungen, somit die Anwendung großer LAH-Mengen. Die hierbei erhaltenen LAH-Addukte waren wegen hoher Selbstentzündlichkeit unangenehm zu handhaben. Das nach deren Zersetzung entstehende Coniferin verblieb mit den Lithium- und Aluminiumsalzen in der wäßrigen Phase, was die Aufarbeitung sehr erschwerte. Ein Entsalzen der Lösung mit Austauschern führte nicht zum Ziel.

In der Absicht, ein partiell acetyliertes und somit etwa noch in Chloroform lösliches und extrahierbares Coniferin zu erhalten, wurde die LAH-Menge verkleinert. Wie zu erwarten, trat hierbei die Reduktion keinesfalls nur an der erwünschten Estergruppe der Ferulasäure ein. Aus den so erhaltenen Gemischen konnte Coniferin nur in Spuren isoliert werden.

---

[15] *K. Freudenberg* und *H. H. Hübner*, Ber. dtsch. chem. Ges. **85**, 1181 (1952).

[16] *R. M. Hann*, J. Amer. Chem. Soc, **52**, 5049 (1930).

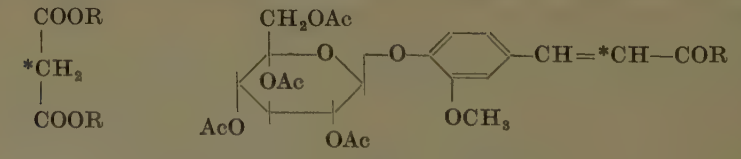
Auch der mittels Malonsäuremonoäthylester erhaltene Tetraacetyl-gluko-ferulasäure*äthyl*ester verhielt sich analog[17].

Um die Reaktion nur an der erwünschten Stelle und nicht an den Estergruppen des Glukosidrestes durchführen zu können, haben wir die bekannte Tatsache herangezogen, daß sich Säurechloride leichter als Ester mit LAH reduzieren lassen. Die Anwendung des Tetraacetyl-gluko-ferulasäurechlorids ermöglichte diese Lenkung der Reaktion. Zu dem in Äther-Dioxan gelösten Säurechlorid wurde — in Umkehrung des üblichen Vorganges — die LAH-Lösung zutropfen gelassen, dadurch jeweils ein LAH-Überschuß vermieden und weiterhin eine höhere Selektivität erzielt. Ein Angriff auf die Estergruppen wird dadurch zwar nicht vollständig ausgeschaltet, doch wird ein Gemisch partiell acetylierter Coniferine erhalten, das mit Benzol und Chloroform gut extrahierbar ist. In Reihenversuchen wurde die optimale LAH-Menge ermittelt.

Diese neue Synthese des Coniferins geht somit von der Tetraacetyl-gluko-ferulasäure[18] aus, die mit Thionylchlorid das Säurechlorid ergibt. Das nach der LAH-Reduktion erhaltene Acetatgemisch wurde sofort nach *Zemplen* verseift und gab Coniferin in 40%iger Ausbeute, bezogen auf das Säurechlorid.

Dieser Weg wurde auch zur Herstellung des markierten Coniferins herangezogen. 83 mg Malonsäurediäthylester (X) des Radiochemical Centre, Amersham, England, mit einer nominellen Aktivität von 106 μ C wurden mit 747 mg inaktivem Malonester verdünnt, verseift und als Calciummalonat (XI) gefällt, dessen Zersetzung die Malonsäure (XII) ergab. Die rohe Malonsäure wurde analog *Hann*[18], jedoch mit äquimolaren Mengen Tetraacetyl-gluko-vanillin kondensiert. Die nicht weiter gereinigte Tetraacetyl-gluko-ferulasäure (XIII) wurde mit Thionylchlorid zum Säurechlorid (XIV) umgesetzt, dieses mit LAH reduziert und zum Coniferin (XV) verseift.

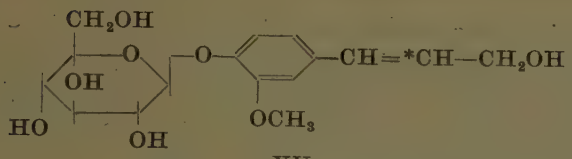
Es wurden als reinstes Kristallisat 288 mg Coniferin in einer Ausbeute von 15%, bezogen auf den Malonester, erhalten. Davon wurden 0,269 mg in geeigneter Verdünnung mit inaktivem Coniferin verbrannt, als Bariumkarbonat gefällt und die Aktivität des daraus entwickelten Kohlen-



X. R = C_2H_5
XI. R = Ca/2
XII. R = H

XIII. R = OH
XIV. R = Cl

[17] Diese Versuche wurden von Herrn *V. Schuller-Götzburg* durchgeführt.
[18] *R. M. Hann*, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 1631 (1934).



XV.

dioxyds im Gaszählrohr gemessen. Mit einer spezifischen Aktivität von 75500 Zerfällen/Min. mg steht uns somit eine Gesamtaktivität von $2{,}1 \cdot 10^7$ zur Verfügung. Dies ergab eine hinreichende Übereinstimmung mit dem eingesetzten aktiven Ausgangsmaterial. Herrn Doz. Dr. *E. Broda*, der diese Messungen an der Radiochemischen Abteilung unseres Instituts durchführte, sind wir hierfür zu Dank verpflichtet.

Im experimentellen Teil werden zuerst die bisher unbekannten Stufen der neuen Synthese (Weg C) und anschließend die vollständige, vom aktiven Malonester ausgehende Synthese des markierten Coniferins beschrieben. Im letzten Abschnitt sind die während der Ausarbeitung der Synthesewege A und B durchgeführten neuen Reaktionen und Verbindungen angeführt.

Analog Syntheseweg C haben wir auch die Synthese des Syringins durchgeführt, worüber wir demnächst ausführlicher berichten werden. Tetraacetyl-gluko-syringaaldehyd[19] gab mit Malonsäure die Tetraacetyl-gluko-sinapinsäure (Schmp. 166°), deren Säurechlorid, wie beim Coniferin beschrieben, reduziert und zum Syringin (Schmp. 191 bis 193°) verseift werden konnte. Die analoge Synthese des entsprechenden Glukosides des p-Cumaralkohols ist in Arbeit.

Experimenteller Teil.

1. Die Synthese des Coniferins.

Tetraacetyl-gluko-ferulasäurechlorid.

7,8 g Tetraacetyl-gluko-ferulasäure[18], 36 ccm Benzol und 15 ccm Thionylchlorid werden 2 Stdn. auf 75° erwärmt, darnach wird zur Trockene gedampft. Aus Benzol umkristallisiert: Ausbeute 6,8 g (= 84%) farbloser Blättchen vom Schmp. 176 bis 177°.

$C_{24}H_{27}O_{12}Cl$. Ber. Cl 6,53. Gef. Cl 6,16, 6,21.

Coniferinacetat.

2,7 g Tetraacetyl-gluko-ferulasäurechlorid werden in 40 ccm absolutem Dioxan und 60 ccm absolutem Äther gelöst und auf — 15° gekühlt. Unter kräftigem Rühren und Durchleiten eines trockenen, O_2-freien Stickstoffstromes werden im Verlauf von $1^1/_2$ Stdn. 500 mg LAH in 100 ccm Äther zutropfen gelassen, wobei die Temp. nicht über — 10° steigen darf. Anschließend wird das Reaktionsprodukt weitere 2 Stdn. gerührt, langsam auf Zimmertemp. erwärmt und über Nacht stehen gelassen.

[19] *F. Mauthner*, J. prakt. Chem. **124**, 313 (1930).

Das kristalline Anlagerungsprodukt wird abgesaugt, mit Äther gewaschen und noch feucht in eine Lösung von 0,6 g Borsäure in 30 ccm Wasser eingetragen, die mit 60 ccm Benzol überschichtet ist. Die hierbei entstehende Suspension wird mit 1 ccm konz. Schwefelsäure in 10 ccm Wasser versetzt, die Benzollösung abgetrennt und die wäßr. Phase erst mit Benzol (140 ccm), dann mit Chloroform (100 ccm) erschöpfend ausgeschüttelt. Die beiden getrockneten Lösungen werden unter vermindertem Druck zur Trockene gedampft und ergeben 1,4 g (Benzollösung) bzw. 0,2 g (Chloroformlösung) eines gelben Öles, das sofort zum Coniferin verseift wurde.

Coniferin.

Beide Fraktionen des rohen Coniferinacetats (1,6 g) werden in 10 ccm absol. Chloroform gelöst, auf — 15° gekühlt und mit einer Lösung von 120 mg Na in 20 ccm absol. Methanol versetzt. Nach 20 Min. werden 20 ccm Eiswasser zugefügt, mit verd. Essigsäure neutralisiert und unter vermindertem Druck auf ungefähr 4 ccm eingeengt. Nach guter Kühlung gibt dies 930 mg (= 49%) farbloser Nadeln. Aus 4 ccm Wasser 750 mg (= 40%) Coniferin vom Schmp. 183 bis 185°.

Mischschmp. bewies die Identität mit dem Naturprodukt. Sämtliche Farbreaktionen sowie der Kristallwassergehalt stimmen mit dem Naturprodukt überein.

2. Die Synthese des markierten Coniferins.

Diese Synthese wurde mit inaktivem Material gleicher Ausgangsmenge (830 mg Malonester) 15mal durchgeführt. Hierbei erwies es sich als nicht notwendig, einzelne Stufen vor der Weiterverarbeitung zu reinigen. Dadurch konnte die optimale Ausbeute in bezug auf eingesetztes aktives Material erhalten werden. Die Ausbeuten der einzelnen Stufen sind jedoch geringer gegenüber den Angaben im Abschnitt 1, wo jeweils reines Ausgangsmaterial verwendet wird.

Calciummalonat (XI).

83 mg aktiver Malonsäurediäthylester wurden mit 747 mg inaktivem Ester verdünnt, in 7 ccm Äthanol gelöst, 675 mg KOH in 6 ccm Wasser hinzugefügt und 24 Stdn. bei Zimmertemp. stehen gelassen. Durch Versetzen dieser Lösung mit 610 mg Calciumchlorid in 2 ccm warmen Wasser wurde das Calciummalonat als käsiger Niederschlag erhalten, der nach guter Kühlung feinkristallin wurde. Abgesaugt und über $CaCl_2$ getrocknet, ergab dies 770 mg (= 104%, da mit etwas Calciumhydroxyd verunreinigt).

Malonsäure (XII).

770 mg Calciummalonat wurden von der Nutsche in einen kleinen *Erlenmeyer*-Kolben überführt, mit 5 ccm Äther angerührt, in einem Eisbad gekühlt und tropfenweise mit 1 ccm konz. Salzsäure zersetzt. Dieses Gemisch wurde quantitativ in einen Flüssigkeitsextraktor nach *Schacherl* überführt und mit Äther 12 Stdn. ausgezogen. Danach wurde die ätherische Lösung im Vorlagekolben unter vermindertem Druck zur Trockene gedampft und die rohe Malonsäure im Kolben über Silicagel und Phosphorpentoxyd bis zur Konstanz im Vak. getrocknet. Ausbeute 472 mg (= 87%, bezogen auf Ester).

Tetraacetyl-gluko-ferulasäure (XIII).

Die rohe Malonsäure der vorhergehenden Stufe wurde, ohne sie aus dem Kolben zu entfernen, mit 2,3 ccm Pyridin und 2,3 g Tetraacetyl-gluko-vanillin[18] versetzt, durch gelindes Erwärmen in Lösung gebracht, 4 Tropfen Piperidin hinzugefügt und unter Feuchtigkeitsausschluß $1^1/_2$ Stdn. auf 100° erwärmt. Als Heizbad wurde Pyridin herangezogen, um bei einem eventuellen Springen des Kolbens eine Rückgewinnung des Reaktionsproduktes zu ermöglichen. Die erkaltete Lösung wurde mit 25 ccm Wasser versetzt, die entstehende Suspension gut gekühlt. Nach kurzem Ankratzen und erneuter Kühlung wurde abgesaugt. Ausbeute 1,961 g (= 82,5%) rohe Tetraacetyl-gluko-ferulasäure als hellgelbes Pulver vom Schmp. 185 bis 200°. Diese erwies sich als genügend rein für eine Weiterverarbeitung.

Tetraacetyl-gluko-ferulasäurechlorid (XIV).

Aus 1,961 g Säure, 9 ccm Benzol und 4 ccm Thionylchlorid wurden, wie im Abschnitt 1 beschrieben, 1,295 g Säurechlorid vom Schmp. 162 bis 174° erhalten. Heizbad: Xylol. Durch Einengen der Mutterlauge wurden weitere 143 mg gewonnen, somit Gesamtausbeute 71%. Die 2. Fraktion wurde mit 1,287 g inaktivem Säurechlorid verdünnt und zur Herstellung eines Coniferinpräparats geringerer Aktivität verwendet.

Coniferinacetat.

Die Reduktion erfolgte wie unter 1 beschrieben. 1,294 g Säurechlorid in 20 ccm Dioxan und 30 ccm Äther; 250 mg LAH in 45 ccm Äther. Kühlbad: Äther. Zersetzung erfolgte mittels 0,3 g Borsäure in 15 ccm Wasser sowie anschließend mit 0,8 ccm konz. Schwefelsäure in 8 ccm Wasser. Die Benzollösung (100 ccm) ergab 739 mg, die Chloroformlösung (50 ccm) 93 mg eines gelben Öles. Diese Produkte wurden nicht gereinigt, sondern sofort gemeinsam verseift.

Coniferin (XV).

822 mg vorstehenden rohen Coniferinacetats wurden in 5 ccm Chloroform gelöst und mit 60 mg Na in 10 ccm Methanol wie unter 1 verseift. Nach Versetzen mit 10 ccm Eiswasser wurde auf 2 ccm eingeengt und auskristallisieren gelassen. Ausbeute 288 mg (= 32%) Coniferin vom Schmp. 180 bis 185°. Durch Einengen der Mutterlauge weitere 29 mg (= 3%, berechnet auf das Säurechlorid).

3. Zwischenprodukte der Synthesewege A und B.

Acetylferulasäure (IV).

a) Aus Ferulasäure: 2 g Ferulasäure, 6 ccm Pyridin und 4 ccm Essigsäureanhydrid wurden 1 Std. am siedenden Wasserbad erhitzt, zur Trockene gedampft und einmal aus Eisessig-Wasser (1 : 1) umkristallisiert. 2,3 g (= 95%) vom Schmp. 196 bis 197°.

b) Aus Acetylvanillin: 6,4 g Acetylvanillin, 7,5 g Malonsäure, 15 ccm Pyridin und 0,5 ccm Anilin wurden 8 Stdn. auf 60° erhitzt, anschließend in ein Gemisch aus 25 ccm konz. Salzsäure und 100 ccm Wasser gegossen und ergab 6,9 g (= 89%), aus Essigsäure-Wasser 5,5 g (= 71%) vom Schmp. 196 bis 197°.

Acetylferulasäuremethylester.

2,7 g Acetylferulasäure in 35 ccm Dioxan wurden mit 0,6 g Diazomethan in 30 ccm Äther versetzt, über Nacht stehen gelassen, danach zur Trockene gedampft und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Ausbeute 2,4 g (= 84%) vom Schmp. 122 bis 123°.

$C_{13}H_{14}O_5$. Ber. C 62,39, H 5,46. Gef. C 62,53, 62,61, H 5,57, 5,68.

Acetylferulasäureäthylester (VI).

a) Aus Ferulasäureäthylester: 2,2 g Ferulasäureäthylester wurden mit 6 ccm Pyridin und 4 ccm Essigsäureanhydrid bei Zimmertemp. über Nacht stehen gelassen und anschließend in verd. Salzsäure gegossen. Aus Äthanol 1,9 g (= 73%) vom Schmp. 122 bis 123°.

b) Aus Acetylvanillin: 1,9 g Acetylvanillin, 2,0 g Malonsäuremonoäthylester, 6 ccm Pyridin und 2 Tropfen Piperidin wurden 24 Stdn. bei 60° gehalten, in 50 ccm verd. Salzsäure (1 : 4) gegossen, abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert. Ausbeute 1,3 g (= 50%) vom Schmp. 121 bis 123°.

Tetraacetyl-gluko-ferulasäuremethylester.

Analog Acetylferulasäuremethylester, in einer Ausbeute von 80%; aus Äthanol Schmp. 144°, in Übereinstimmung mit *Hann*[16].

Tetraacetyl-gluko-ferulasäureäthylester.

Analog Acetylferulasäureäthylester aus Tetraacetyl-gluko-vanillin und Malonsäuremonoäthylester in einer Ausbeute von 87%. Aus Äthanol Schmp. 139°.

$C_{26}H_{32}O_{13}$. Ber. C 56,51, H 5,84. Gef. C 56,70, 56,68, H 6,01, 5,94.

Coniferylalkohol (VII).

2,54 g Acetylferulasäurechlorid[14] werden in 20 ccm Benzol und 200 ccm Äther gelöst. Unter kräftigem Rühren und Durchleiten eines reinen Stickstoffstromes werden *bei Zimmertemperatur* im Verlauf von 2 Stdn. 0,8 g LAH in 120 ccm Äther zutropfen gelassen. Am nächsten Tage wird das Anlagerungsprodukt abgesaugt und in eine Lösung von 1,25 g Ammoniumkarbonat in 65 ccm Wasser eingetragen. Diese Suspension wurde erschöpfend mit Äther extrahiert, die Lösung getrocknet und abgedampft. Der Rückstand ergab aus Chloroform-Petroläther 1,4 g (= 78%) Coniferylalkohol vom Schmp. 72 bis 73°.

Die Analysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium unseres Institutes von Herrn Dr. *H. Wagner* ausgeführt.

Frau Prof. Dr. *B. Karlik* danken wir für die Überlassung des markierten Malonesters.

Der Österreichischen Gesellschaft für Holzforschung sind wir für die wirksame Unterstützung, die sie dieser Arbeit angedeihen ließ, zu Dank verpflichtet.

Nachweis von Blut im Waschwasser.

Von

Wilhelm Holczabek.

Aus dem Institut für gerichtliche Medizin der Universität Wien.

(Eingelangt am 23. Febr. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 26. Febr. 1953.)

Es wird eine modifizierte Benzidinprobe angegeben, die Blut im Waschwasser der Hände bis zu einer Verdünnung von $1 \cdot 10^{-6}$ nachzuweisen erlaubt.

Ein Mordfall gab Anlaß, das in einer Waschschüssel vorgefundene Waschwasser auf seinen Blutgehalt zu untersuchen. Neben den gebräuchlichen spektroskopischen Untersuchungsmethoden wurde vorerst auch die 1904 von *O.* und *R. Adler*[1] angegebene und seither in der gerichtlichen Medizin als wichtigste Vorprobe angesehene Benzidinprobe vorgenommen. Der negative Ausfall derselben schließt das Vorhandensein von Blutfarbstoffderivaten mit Sicherheit aus *(Merkel*[2]*)*.

Die Untersuchungsmethode wurde nun in folgender Weise modifiziert: Es wurde die Benzidinprobe mit dem Ätherextrakt des mit Eisessig aufgenommenen Niederschlages, den man durch Absetzenlassen bzw. Zentrifugieren erhielt, durchgeführt. Dabei wurde von der Vorstellung ausgegangen, daß die im Handwaschwasser vorhandenen Kalkseifen den Blutfarbstoff adsorbieren.

Folgende Versuche bewiesen die Richtigkeit dieser Annahme:

Versetzte man einen Teil des Handwaschwassers mit Calciumchlorid, so kam es zur Ausfällung der Kalkseifen; diese setzten sich nach kurzem Zentrifugieren ab und ließen eine klare Flüssigkeit zurück. Der so gewonnene Niederschlag wurde mit Eisessig aufgenommen und im Scheidetrichter mit Äther ausgeschüttelt. Die Benzidinprobe wurde nun sowohl mit dem Ätherextrakt (der noch filtriert wurde) als auch mit der klaren Flüssigkeit angestellt.

Es zeigte sich nun in zahlreichen, mit verschieden konzentrierten Blutverdünnungen angestellten Versuchen, daß die wasserklare Flüssigkeit stets eine negative, die Ätherextrakte der Niederschläge hingegen eine positive Benzidinreaktion — also eine grüne und blaugrüne Verfärbung des Ätherextrakts — ergaben, die nach Zugabe von Wasser und Durchschütteln noch besser sichtbar wurde. Damit war der Beweis erbracht, daß die Seifen den Blutfarbstoff adsorbieren. Daraus ergibt sich, daß zum optimalen Blutnachweis eine Ausfällung der Seifen erforderlich ist.

---

[1] Z. physiol. Chem. **41**, 59 (1904).

[2] *H. Merkel*, Über Wert und Technik der Vorproben, besonders der Benzidinprobe beim forensischen Blutnachweis. Festschr. *Zangger*, Teil 1, S. 121—127 (1935).

Von Interesse war nun, bis zu welchen Verdünnungen Blut im Handwaschwasser mittels der Benzidinprobe nachweisbar ist.

Es wurden Blutverdünnungen in Schmutzwasser hergestellt, und zwar wurde Blut in verschiedenen Mengen auf die Haut der Hände gebracht und eintrocknen gelassen.

Die Hände wurden sodann in 1 l Wasser mit Schichtseife gewaschen. Untersucht wurden Verdünnungen von $1 \cdot 10^{-4}$ bis $1 \cdot 10^{-6}$. Den einzelnen Proben wurden je 30 ccm entnommen, mit je 2 ccm n $CaCl_2$-Lösung versetzt und 15 Min. zentrifugiert. Der Niederschlag wurde, wie oben angegeben, in Eisessig gelöst und mit Äther ausgeschüttelt.

Obwohl nur ein Teil der Gesamtprobe entnommen und untersucht wurde, war Blut noch in einer Verdünnung von $1 \cdot 10^{-6}$ nachweisbar. Die Benzidinprobe zeigte hier zwar nicht mehr eine dunkelgrünblaue Verfärbung, es trat aber sofort nach Zusatz der Benzidinlösung eine deutliche Grünfärbung auf, die nach Durchschütteln mit Wasser die Farbe der wäßrigen Phase intensivierte. Eine große Anzahl von Leerversuchen zeigte stets ein negatives Ergebnis.

Zusammenfassend kann also gesagt werden:

1. Die im Handwaschwasser gebildeten Erdalkaliseifen (Kalkseifen) sowie auch die kolloidale Seifenlösung adsorbieren den Blutfarbstoff.

2. Zum Nachweis mittels der Benzidinprobe empfiehlt es sich auf alle Fälle, dem Seifenwasser $CaCl_2$ (Calciumchlorid) zuzusetzen, um sicher zu sein, daß der gesamte Blutfarbstoff an die Kalkseifen adsorbiert wird.

3. Die Benzidinreaktion wird im Äther-Eisessig-Extrakt angestellt.

4. Blut kann im Waschwasser der Hände mittels der Benzidinprobe bis zu einer Verdünnung von $1 \cdot 10^{-6}$ nachgewiesen werden.

5. Selbstverständlich ist die Benzidinprobe nur eine orientierende Vorprobe, der gegebenenfalls weitere Untersuchungen (spektroskopische und mikrochemische) folgen müßten.

Notiz über die Rolle des Radikals HO_2 im System Wasserstoffsuperoxyd, Ferroion, Ferriion.

(Kurze Mitteilung.)

Von

E. Abel, London*.

(Eingelangt am 12. Dez. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 15. Jan. 1953.)

Wenn ich zu dem vielbearbeiteten und vieldiskutierten System H_2O_2, Fe^{2+}, Fe^{3+} im folgenden erneut einem Hinweis Raum gebe, so geschieht dies, um die Aufmerksamkeit auf einen Punkt zu lenken, der bisher kaum Beachtung gefunden zu haben scheint.

Die außerordentliche Verschiedenheit, die das Reaktionsbild aufweist,

* 63, Hamilton Terrace, London, N. W. 8.

je nachdem der Chemismus von der Ferro- oder von der Ferri-Seite in Gang gesetzt wird — Ferribildung einerseits, H_2O_2-Katalyse[1] anderseits —, ist gewiß zunächst auf die große Verschiedenheit in der Größenordnung der maßgeblichen Geschwindigkeitskoeffizienten zurückzuführen, die bewirkt, daß, etwa bei einmolarer Anfangskonzentration aller beteiligten Bruttopartner, hälftiger Umsatz bei 25° C einerseits in kaum 0,02 Sek., anderseits erst in 58 Min. getätigt wird.

Es liegt indessen noch ein weiterer Sachverhalt vor, der dem Chemismus in dem in Rede stehenden System im Sinne des nunmehr publizierten Mechanismus[2] sein Gepräge verleiht, das energetische Verhalten des Radikals HO_2, über das dieser Reaktionsmechanismus läuft, in Partnerschaft mit den Bruttokomponenten des Systems.

Da auf der Ferro-Seite gemäß dem genannten Mechanismus das Radikal HO_2 in der Reaktionslinie

$$(3)^3\ k_3;\quad HO_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + HO_2^-$$

verbraucht, auf der Ferri-Seite aber in der Gegenrichtung *geschaffen* wird, so kann das Gleichgewicht

$$K;\quad HO_2 + Fe^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+} + HO_2^-,$$

$$K = \frac{[Fe^{3+}][HO_2^-]}{[Fe^{2+}][HO_2]}$$

kein allzuweit rechtsseitig gelegenes sein — die Bezeichnung „mittelständig" hinwiederum wäre anderseits wohl auch kaum gerechtfertigt. Der genannte Umstand bedingt, daß die Gegenreaktion, etwa in der Fassung

$$(3)\ k_3;\ \longrightarrow$$
$$\longleftarrow;\ k_i\ (i)$$

---

[1] Eine kürzlich erschienene Übersicht über „Anorganische freie Radikale in Lösung" von *N. Uri* [Chem. Rev. **50**, 375 (1952)] könnte zu der Schlußfolgerung verleiten, daß mein seinerzeitiger Hinweis [Mh. Chem. **79**, 457 (1948)] nicht zutreffend wäre, wonach diese Katalyse nicht nach dem *Haber-Weiß*schen Mechanismus, sondern durch Kompensation zweier Effekte zustande kommt, der Schaffung und des Verbrauches jeder der beiden Oxydationsstufen des Eisens. Eine solche Schlußfolgerung aus dem genannten Artikel zu ziehen, wäre unzutreffend; der von mir behandelte Fall der automatischen Einstellung exakter Katalyse bei lediglichem Zusatz von Ferriion zu Wasserstoffsuperoxyd ist unter Voraussetzung möglichst plausibler Annahmen nur erreichbar im Wege der geschilderten Kompensation von Ferrooxydation und Ferrireduktion bei Ausschluß jeglicher Nebenreaktionen; im Sinne des seither (siehe Anm. 2) entwickelten Mechanismus stellt dieser Weg einen der in seinen Rahmen fallenden Grenzfälle vor.

[2] *W. G. Barb, J. H. Baxendale, Ph. George* und *K. R. Hargrave*, Trans. Faraday Soc. **47**, 462, 591 (1951).

[3] Die Bezifferung ist die gleiche wie in den Publikationen von *Barb* und Mitarbeitern; siehe Anm. 2.

auch in den *Mechanismus für die Ferro-Seite*[4] einzubeziehen ist[5], da sie daselbst zur Geltung kommen kann, zumal bei Ablauf der Ferroreaktion unter Zusatz ihres Reaktionsproduktes, von Ferriion.

Detaillierte Diskussion des Reaktionenverlaufes im Sinne des aufgestellten Mechanismus führt weiterhin zu der Schlußfolgerung, daß unter geeigneten Versuchsbedingungen obiges Gleichgewicht im Zuge des $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$-Umsatzes, in Verfolg der sich automatisch vollziehenden Konzentrationsänderungen, (in endlicher Zeit) *durchschritten* wird[6], eine für eine Radikalreaktion gewiß auffällige Erscheinung[7], die ja möglich, aber sicherlich nicht häufig ist. Solche Gleichgewichtspassierung erfolgt in Richtung zur Ferri-Seite vor, in Richtung zur Ferro-Seite nach „Reaktionsumkehr", sofern diese Bezeichnung für den Umschlag von (zu) bruttogemäßer Eisensalzoxydation zu (von) bruttogemäßer Eisensalzreduktion (unter begleitender Sauerstoffentwicklung) statthaft ist, und zwar um so näher diesem Richtungswechsel im electron transfer, je angenäherter die Versuchsbedingungen[8] zu praktisch reiner Katalyse zu führen vermögen; in dem einen der Grenzfälle[9] verläuft letztere unter Konzentrationsbedingungen, unter denen der zugrunde gelegte Mechanismus erfordert, daß das Radikal HO_2 mit seinen Reaktionspartnern dauernd im Gleichgewicht steht.

---

[4] Im Mechanismus für die Ferro-Seite, wie dieser zur Zeit vorliegt, ist die Gegenreaktion (*i*) zu (3) nicht enthalten. — Es liegt von der Ferro-Seite bis zur Ferri-Seite ein einheitliches System vor, das demgemäß auch nur durch einen *einheitlichen* Mechanismus beschreibbar ist.

[5] Dieser Sachverhalt war mir schon gelegentlich meiner Publikation Mh. Chem. **82**, 1104 (1951) aufgefallen (siehe daselbst Anm. 12), doch glaubte ich, dieser Schlußfolgerung entgehen zu können, indem ich den vielfach auf der Ferro-Seite beobachteten Mehrverbrauch an H_2O_2 gegenüber dem Verbrauch an Ferrosalz auf Inhomogenitäten bei Ansatz der entsprechenden Lösungen zurückführte, die mir bei der Schnelligkeit des Reaktionsablaufes unvermeidlich schienen; der in Rede stehende Mechanismus deutet indessen diesen Mehrverbrauch im Sinne einer über das Radikal HO_2 verlaufenden H_2O_2-Katalyse.

[6] Siehe auch *F. Haber* und *J. Weiss*, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **147**, 332 (1934).

[7] Ich möchte bei dieser Gelegenheit darauf hinweisen, daß die Reduktion von Ferriion zu Ferroion durch H_2O_2 bei Standardwerten ihrer Partner mit einer Abnahme an freier Energie von nur 2990 cal (25° C) verbunden ist.

[8] Diese Bedingungen sind unter anderem um so näher erfüllt, je höher die Wasserstoffsuperoxydkonzentration ist.

[9] Über den anderen Grenzfall siehe den Schlußsatz in Anm. 1.

Notiz zur Katalyse von Wasserstoffsuperoxyd durch Ferriion.

(Kurze Mitteilung.)

Von

E. Abel, London*.

(Eingelangt am 10. Febr. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 12. Febr. 1953.)

In Hinblick auf die mannigfachen Publikationen der letzten Zeit über die im Titel genannte Katalyse[1] mag es nützlich sein, den numerischen Betrag ihrer Geschwindigkeit, wie dieser sich aus älteren Arbeiten[2] über diesen Gegenstand zu ergeben scheint, einer Revision zu unterziehen.

Definiert man rein phänomenologisch[1] diese Geschwindigkeit für $t = 0$ in der diesbezüglich jedenfalls zutreffenden Form

$$\left(\frac{d(H_2O_2)}{dt}\right)_{t=0} = \left((\Sigma \varkappa\, [Fe^{III}])\, \frac{[H_2O_2]}{[H^+]}\right)_{t=0},$$

wo $\Sigma\,[Fe^{III}]$ $(= (Fe^{3+}))$ die Summe der Konzentrationen jener Molgattungen ist, in die sich die analytische Konzentration (Fe^{3+}) an Ferrisalz in der betreffenden Lösung aufteilt, so geben die Daten der älteren Literatur, registriert durchwegs in der Form

$$\Sigma \varkappa\, [Fe^{III}] = k_0{}^3\, (Fe^{3+}), \qquad k_0{}^4{}_{Mittel} = 6{,}0 \cdot 10^{-3}\ (Min^{-1};\ 25^\circ\ C),$$

nur dann ein Bild der tatsächlichen Katalyse-Anfangsgeschwindigkeit, wenn sie einer der genannten Aufteilung entsprechenden Umrechnung fähig sind. Eine solche ist nun aber, soweit ich sehe, trotz des sehr umfangreichen Materials, das aus früheren Jahren vorliegt, kaum an Hand einer anderen Arbeit durchzuführen, als im Wege der Publikation von *Van L. Bohnson*[5], dessen Messungen mit besonderer Genauigkeit angestellt zu sein scheinen. Im übrigen sind der Durchrechnung zur Zeit wohl überhaupt nur Eisenchlorid- bzw. Eisenchlorid-Salzsäure-Lösungen zugänglich; in Hinblick auf unsere mangelnde Kenntnis der Dissoziationsverhältnisse in Ferrisulfat- bzw. Ferrisulfat-Schwefelsäure-

---

* 63, Hamilton Terrace, London, N. W. 8.

[1] Als solche kann die Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch Ferriion wohl bezeichnet werden, wenngleich diese streng genommen nicht völlig isoliert verläuft; Diskussion ihres Mechanismus liegt außerhalb des Gegenstandes dieser Notiz.

[2] Zusammenfassung der älteren Literatur, siehe z. B. *E. Abel*, Mh. Chem. 79, 457 (1948).

[3] Der Index 0 sei Hinweis auf $t = 0$.

[4] Siehe die in Anm. 2 zitierte Publikation.

[5] J. Physic. Chem. **25**, 19 (1921).

Lösungen scheidet der Großteil der Versuche älterer Forscher für vorliegenden Zweck aus.

In Ferrichloridlösungen haben wir es im Wesen mit drei „Ferriformen" zu tun: Fe^{3+}, $FeOH^{2+}$, $FeCl^{2+}$, deren Gleichgewichtslagen

$$\frac{[FeOH^{2+}][H^+]}{[Fe^{3+}]} = K_1^{6}, \qquad \frac{[FeCl^{2+}]}{[Fe^{3+}][Cl^-]} = K_2^{6}$$

bekannt sind; auch die Abhängigkeit der K's von der ionalen Konzentration μ ist, wenn auch nicht mit großer Genauigkeit, ermittelbar. Weitergehende Hydrolyse, zu $Fe(OH)_2^{+}$ [7], kommt für in der nachfolgenden Tabelle 1[8] enthaltenen Werte nicht in Betracht; die Beträge für $[FeCl^{2+}]$ sind daselbst wohl registriert, doch sind diese in weitem Bereich der angeführten Konzentrationen zu geringfügig, als daß deren Beitrag ($\varkappa_3\,[FeCl^{2+}]$) zur Gesamtgeschwindigkeit angebbar wäre. Demgemäß wird

$$\Sigma\,\varkappa\,[Fe^{III}] = \varkappa_1\,[Fe^{3+}] + \varkappa_2\,[FeOH^{2+}];$$

die aus Tabelle 1 sich ergebenden Zahlenwerte

$$\varkappa_1 = 8{,}75 \cdot 10^{-2}; \qquad \varkappa_2 = 3{,}85 \cdot 10^{-2}\ (\text{Min.}^{-1};\ 25°\ \text{C})$$

sind nach bekannter Methodik so bestimmt, daß sie dem Zusammenhang

$$^{9}\ \Sigma\,\varkappa\,[Fe^{III}] = k_{0\ \text{ges.}} \cdot [H^+],$$

wo

$$k_{0\ \text{ges.}} = \left(\frac{1}{t}\ln\frac{(H_2O_2)_{t=0}}{(H_2O_2)_t}\right)_{t\to 0}$$

bestmöglich genügen.

Man erkennt, daß die Übereinstimmung zwischen seinerzeitigem Versuch und nunmehriger Rechnung eine so befriedigende ist als wohl überhaupt erwartet werden kann, zumal wenn man in Betracht zieht, daß der dritte Summand (ad $[FeCl^{2+}]$) nicht berücksichtigt werden konnte. Demgemäß ist der Betrag der (Anfangs-) Geschwindigkeit der Katalyse von Wasserstoffsuperoxyd durch (salzsaure) Ferrichloridlösung (25° C) gegeben durch die Beziehung

$$\left(-\frac{d(H_2O_2)}{dt}\right)_{t=0} = \left(8{,}75\,[Fe^{3+}] + 3{,}85\,[FeOH^{2+}] \cdot 10^{-2}\,\frac{[H_2O_2]}{[H^+]}\right)_{t=0},$$

also etwa um eine Zehnerpotenz höher, als der seinerzeit angegebene,

---

[6] *N. Bjerrum*, Z. physik. Chem. **59**, 350 (1907). — *W. C. Bray* und *A. W. Hershey*, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 1889 (1934). — *M. Møller*, J. Physic. Chem. **41**, 1123 (1937). — *A. B. Lamb* und *A. G. Jacques*, ebenda **60**, 1215 (1937). — *C. Brosset*, Svensk Kem. Tidskr. **53**, 434 (1941). — *H. E. Bent* und *C. L. French*, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 571 (1941). — *A. R. Olson* und *T. R. Simonson*, J. Chem. Physics **17**, 1322 (1949).

[7] $K \sim 2 \cdot 10^{-5}$; *A. B. Lamb* und *A. G. Jacques*, l. c.

[8] *Van L. Bohnson*, l. c., S. 40, Tabelle VI bzw. S. 42, Tabelle VIII.

[9] In Tabelle 1 schlechthin mit Σ bezeichnet.

Tabelle 1a. $(H_2O_2) = 0{,}12$; 25° C.

10^3					10^3					10^6			$k_0 \cdot 10^3$		
(Fe^{3+})	(HCl)	μ	K_1	K_2	$[Fe^{3+}]$[10]	$[FeOH^{2+}]$	$[FeCl^{2+}]$	$[H^+]$	$[Cl^-]$	$\varkappa_1[Fe^{3+}]$	$\varkappa_2[FeOH^{2+}]$	Σ	gefunden	berechnet: $\frac{\Sigma}{[H^+]} \cdot 10^3$	$\frac{k_{ber.}}{k_{gef.}}$
	0	18			1,07	1,87	0,034	1,87	8,89	93,5	72,0	165,5	83,5	88,3	1,05
	0,425	18,2		3,5	1,17	1,77	0,038	2,20	9,30	102,0	68,1	170,1	73,5	77,5	1,05
	0,850	18,7	3,3		1,27	1,66	0,043	2,51	9,73	111,0	64,0	175,0	68,8	69,5	1,01
	1,275	19,1			1,37	1,56	0,049	2,83	10,21	119,5	60,2	179,7	64,5	63,6	0,99
	2,125	20,0		3,45	1,51	1,41	0,056	3,53	11,07	131,8	54,3	186,1	60,7	52,5	0,86
	3,40	21,2			1,70	1,20	0,073	4,60	12,36	148,0	46,3	194,3	46,0	42,4	0,92
2,974	4,25	22,1	3,2		1,80	1,09	0,082	5,94	13,22	157,0	42,0	199,0	40,7	37,3	0,92
	5,38	23,2		3,2	1,93	0,96	0,088	6,34	14,36	168,3	36,9	205,2	33,7	32,4	0,96
	8,67	26,5			2,19	0,665	0,122	9,33	17,68	191,0	25,6	216,6	22,1	23,3	1,01
	12,91	30,7	3,1	3,1	2,28	0,54	0,154	13,44	21,95	199,0	20,8	219,8	16,2	16,4	1,01
	17,22	35,1	3,05		2,38	0,41	0,188	17,63	26,30	208	15,8	223,8	11,85	12,7	1,07
	19,37	37,2	3,0	3,0	2,40	0,36	0,21	19,73	28,47	209	13,8	222,8	9,75	11,3	1,16
	21,52	39,4			2,43	0,33	0,22	21,85	30,63	212	12,7	224,7	9,35	10,3	1,10
4,864[11]	0	29,0	3,1	3,1	2,21	2,55	0,10	2,55	14,59	193	98,3	291,3	110	114	1,04

[10] Die Fe^{III}-Konzentrationen sind auf zwei Dezimalstellen abgerundet.

[11] *Van L. Bohnson*, l. c., S. 32, Tabelle II bzw. S. 35, Tabelle V.

der Katalyse insbesondere von Sulfatlösungen entnommene Mittelwert erkennen ließ. Hierbei erscheint $[Fe^{3+}]$ im Verhältnis 1 : 2,3 variiert, $[FeOH^{2+}]$ im Verhältnis 1 : 8, $[H^+]$ 1 : 11, $[Cl^-]$ 1 : 3,5, (HCl) Null und variiert 1 : 50, $k_{0\ gef;\ Bohnson}$ 1 : 12.

Erwähnt sei, daß bei $FeCl_3$-Konzentrationen etwa unterhalb $2 \cdot 10^{-3}$ sich bei Abwesenheit von HCl bereits Hydrolyse zu $Fe(OH)_2^+$ bemerkbar zu machen scheint.

In neuerer Zeit wurde die Katalyse von Wasserstoffsuperoxyd durch Ferriion mit besonderer Sorgfalt von *V. Sten Andersen*[12] untersucht, und zwar in salpetersauren Lösungen von Ferrinitrat; hier entfällt natürlich Hydrolyse, so daß bloß $\varkappa_1$ in Betracht kommt; der gefundene Betrag für die Anfangsgeschwindigkeit — $7{,}8 \cdot 10^{-2}$ (Min.$^{-1}$; 25° C) — steht in sehr guter Übereinstimmung mit dem Zahlenwert für $\varkappa_1$, wie er sich aus Tabelle 1 berechnet.

Über den Abbau des Periflanthens zum Quaterphenyl.

LXIII. Kurze Mitteilung: Untersuchungen über Perylen und seine Derivate.

Von

A. Zinke und L. Ammerer.

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 11. März 1953. Vorzulegen in der Sitzung am 23. April 1953.)

Vor einiger Zeit konnten wir zeigen[1], daß das vermeintliche Quaterrylen *E. Clars*[2] mit dem Periflanthen[3] identisch ist. In der Neuauflage seines Buches[4] wird von *Clar* diese Feststellung nur zum Teil berücksichtigt. Das Quaterrylen wird unter Bezugnahme auf die frühere Veröffentlichung[2] noch an einigen Stellen (S. 8, 24, 72) erwähnt, die Beschreibung dieses Kohlenwasserstoffes und die seiner Darstellungsmethode fehlen jedoch im besonderen Teil. Die Absorptionskurve des Periflanthens in Benzol bringt *Clar* als „Privatmitteilung" auf S. 422; diese deckt sich vollkommen mit der früher für das vermeintliche Quaterrylen veröffentlichten[2], die Lage der Banden ist gleich. Im Rahmen seiner theoretischen Erörterungen über das Annellierungsprinzip leitet *E. Clar* das Quaterrylen vom Quaterphenyl ab[5]. Diese Auffassung ist aber experimentell nicht begründet. Hingegen

[12] *V. Sten Andersen*, Acta Chem. Scand. **2**, 1 (1948), Tabelle 1; **4**, 914 (1950). — Siehe auch *J. A. Christiansen* und *V. Sten Andersen*, Acta Chem. Scand. **4**, 1538 (1950). — *J. A. Christiansen*, ebenda **6**, 1056 (1952).

[1] *A. Zinke, L. Pack* und *R. Ott*, Mh. Chem. **82**, 384 (1951).

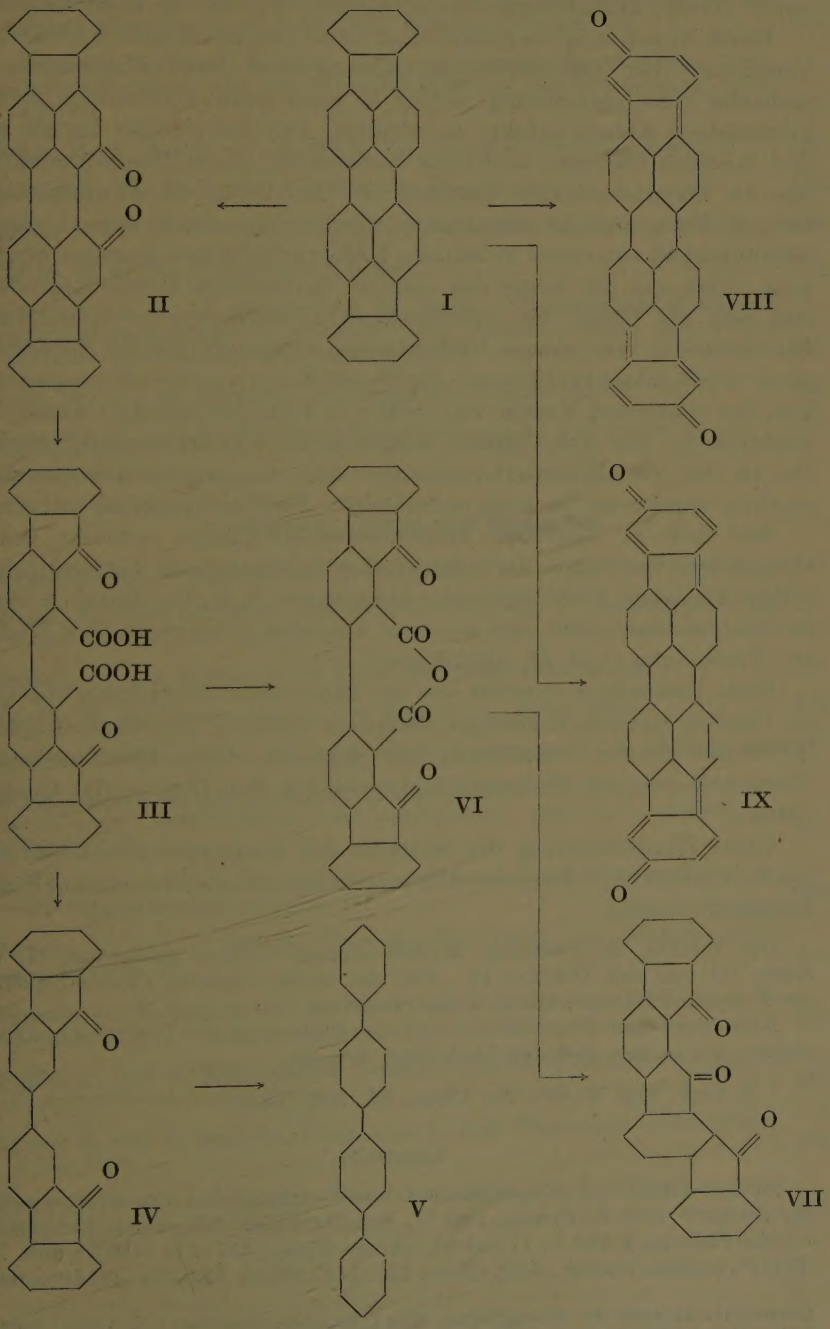
[2] *E. Clar*, Ber. dtsch. chem. Ges. **81**, 52 (1948).

[3] *J. v. Braun* und *G. Manz*, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1603 (1937).

[4] *E. Clar*, Aromatische Kohlenwasserstoffe, 2. Aufl. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer-Verlag, 1952.

[5] A. a. O., S. 24.

ist es uns nun gelungen, durch Abbau des Periflanthens zum Quaterphenyl diese beiden Kohlenwasserstoffe in experimentelle Beziehung zu bringen.



In ihrer Arbeit über das Periflanthen heben *J. v. Braun* und *G. Manz*[3] die Widerstandsfähigkeit dieses Kohlenwasserstoffes gegen Oxydationsmittel hervor, kristallisierte Abbauprodukte konnten sie nicht fassen.

Durch Anwendung des schon früher beim Coronen erfolgreich benützten Verfahrens[6] der Oxydation mit Eisessig und Natriumbichromat in siedender Nitrobenzollösung gelingt es auch beim Periflanthen leicht, kristallisierte Abbauprodukte zu erhalten. Das Rohprodukt besteht aus drei isomeren Chinonen und einer Abbausäure, deren Mengenverhältnis von der Oxydationsdauer abhängig ist. Bei kurzer Einwirkung bildet sich als Hauptprodukt ein dunkles Chinon, das durch seine leichtere Verküpbarkeit von einem in braunen Nadeln erhältlichen getrennt werden kann. Das aus der Küpe des ersteren darstellbare Dibenzoylprodukt läßt sich auf Grund der verschiedenen Löslichkeiten in Toluol bzw. Nitrobenzol in zwei isomere Verbindungen aufspalten. Durch Verseifung dieser erhält man zwei Chinone, von denen das eine in metallisch glänzenden, fast schwarzen Nadeln, das andere in Plättchen gleichen Aussehens kristallisiert. Alle drei Chinone entsprechen der Bruttoformel $C_{32}H_{14}O_2$. Da sie bei der Zinkstaubdestillation den Ausgangskohlenwasserstoff ergeben, müssen sie das noch unveränderte Periflanthengerüst enthalten.

Aus dem in Plättchen kristallisierenden Chinon entsteht durch energischere Oxydation die schon früher erwähnte, aus Nitrobenzol in gelben Plättchen kristallisierende Abbausäure $C_{28}H_{14}O_6$. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wird sie unter Abspaltung von einem Mol Wasser zur Verbindung $C_{28}H_{12}O_5$ anhydrisiert.

Beim Sublimieren entsteht aus der Säure unter Abspaltung von CO_2 ein Diketon, daneben in geringer Menge ein Triketon. Das Säureanhydrid liefert bei gleicher Behandlung nur letzteres. Beim Destillieren mit Natronkalk oder mit Zinkstaub bildet sich aus dem Diketon das Quaterphenyl.

Unter Zugrundelegung der Struktur des Ausgangsstoffes I und der des Endproduktes V kann der Abbauverlauf durch die Formeln auf S. 423 dargestellt werden.

Das dunkle, in Plättchen kristallisierende Chinon entspricht II, die Säure III und das Diketon IV. Für die beiden anderen Chinone dürften die Formeln VIII und IX in Frage kommen.

Eine eingehende Beschreibung und eine Diskussion der Versuchsergebnisse werden wir in der nächsten Mitteilung bringen.

[6] *A. Zinke* und *R. Ott*, Mh. Chem. **83**, 546 (1952).

Erratum.

In der Arbeit „Zur spezifischen Basenwirkung bei der Epimerisation der Zucker" von *F. Petuely* und *U. Künßberg* [Mh. Chem. **84**, 116 (1953)] soll die Fußnote 2 auf S. 117 nicht „Amer. Chem. **357**, 214 (1907); **403**, 204 (1914)", sondern richtig „Ann. Chem. **357**, 214 (1907); **403**, 204 (1914)" lauten.

Herausgeber: Akademie der Wissenschaften, Wien I, Dr.-Ignaz-Seipel-Platz 2. — Verlag: Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. F. Galinovsky, Wien IX, Währingerstraße 38. — Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien IX, Lustkandlgasse 52.

Fortsetzung von der II. Umschlagseite.

Seite

Breitenbach, J. W. und **H. Edelhauser.** Über Oberflächenspannung und Grenzflächenüberschuß in binären flüssigen Mischungen 384

Breitenbach, J. W. und **A. Fally.** Polymerisationsverzögerung beim Acrylsäuremethylester und die Gesetzmäßigkeiten der Verzögerung durch Chinone 319

Frisch, H., I. Martin und **H. Mark.** Zur Struktur der Polysiloxene. I. ... 250

Holczabek, W. Nachweis von Blut im Waschwasser 415

Huber, A. Der Grenzverlauf der Aktivitätskoeffizienten binärer Gemische 372

Hüttig, G. F. Die Mahlungsfunktionen 272

Immergut, E. H., J. Schurz und **H. Mark.** Viskositätszahl-Molekulargewichts-Beziehung für Cellulose und Untersuchungen von Nitrocellulose in verschiedenen Lösungsmitteln 219

Kohl, W. und **A. Klemenc.** Glimmlichtelektrolyse XXIII 365

Schönfeld, T. und **M. Reinharz.** Ionentransport in trockenem Papier .. 392

Organische Chemie und Biochemie.

Hromatka, O., O. Kraupp und **C. Skopalik.** Über einige Acyl-Cholamine 349

Kratzl, K. und **G. Billek.** Die Synthese des mit C^{14} markierten Coniferins 406

Machek, G. Zur Kenntnis der Dioxyditolylsulfone. (2. Mitt.) 335

Petuely, F. Die Epimerisation der Zucker im sauren Milieu 298

Rehnelt, K. Über Salze des 2,4,6-Triamino-triazins-(1,3,5) [Melamins] .. 257

Riemschneider, R. und **G. Orlick.** Thiocarbamate. Mitt. VII: Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf aliphatische und hydroaromatische Rhodanide 313

Tuppy, H. Zum Nachweis und zur papierchromatographischen Trennung von Guanidinoverbindungen 342

Wessely, F. und **J. Kotlan.** Über die Einwirkung von Bleitetraacetat auf Phenole IV 291

Wessely, F., K. Schlögl und **E. Wawersich.** Konstitutionsermittlung von Peptiden. V. 263

Ziegler, E. und **E. Schauenstein.** Spektrographische Untersuchungen an Phenol-Schwefelverbindungen 287

Ziegler, E. und **G. Snatzke.** Spaltungen mittels Diazoniumverbindungen. XIII. Mitt. 278

Zinke, A. und **L. Ammerer.** Über den Abbau des Periflanthens zum Quaterphenyl. (Kurze Mitt.) 422

Acta Chemica Scandinavica

Herausgegeben von den chemischen Gesellschaften in Dänemark, Finnland, Norwegen und Schweden

Hauptredakteur:

Professor Karl Myrbäck, Biokemiska Institutet, Stockholm 6, Schweden

Sekretär:

Fil. lic. Håkan Winberg, R 551, Södertälje, Schweden

Redaktionsausschüsse:

Dänemark: J. A. Christiansen (Pres.), N. Bjerrum, S. K. Hagen, K. A. Jensen, A. Langseth, K. Linderstrøm-Lang, K. J. Pedersen. — Finnland: A. I. Virtanen (Pres.), K. Buch, P. Ekwall, S. Kilpi, N. J. Toivonen, E. Tommila. — Norwegen: O. Hassel (Pres.), A. Følling, M. G. Raeder, N. A. Sørensen. — Schweden: K. Myrbäck (Pres.), H. Erdtman, J. A. Hedvall, G. Hägg, E. Larsson, H. Theorell, A. Tiselius, A. Ölander.

Band 1 (1947) 973 Seiten, **Band 2** (1948) 961 Seiten,
Band 3 (1949) 1479 Seiten, **Band 4** (1950) 1634 Seiten.

Bezugspreis pro Jahr $ 8.50 zuzüglich Postgebühren

Von den bisher erschienenen Bänden ist nur eine geringe Restauflage erhältlich. Bestellungen können durch jede Buchhandlung oder bei Einar Munksgaard, Nörregade 6, Kopenhagen, Dänemark, erfolgen.

Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas

Fondé en 1882 par

W. A. van Dorp, A. P. N. Franchimont, S. Hoogewerff, E. Mulder et A. C. Oudemans

Herausgegeben von der Niederländischen Chemischen Gesellschaft

Das „Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas" nimmt zum Abdruck im allgemeinen nur Mitteilungen von Mitgliedern der Niederländischen Chemischen Gesellschaft, die gleichzeitig Bezieher des Recueil sind, an. Um Mitglied dieser Gesellschaft zu werden, wende man sich an das Sekretariat: Lange Voorhout 5, Hag.

Das Recueil enthält in deutscher, englischer oder französischer Sprache verfaßte Arbeiten und erscheint möglichst alle Monate (am 15. jedes Monates) außer im September in Heften von wechselndem Umfang. Man abonniert bei D. B. Centen's Uitgeversmaatschappij, 1e Weteringplantsoen 8, Amsterdam, und bei allen Buchhandlungen der Niederlande und des Auslandes. Der Bezugspreis beträgt 25.— Gulden für die Niederlande und 26.50 Gulden für das Ausland. Der Verfasser erhält 75 Sonderabdrucke seiner Arbeit kostenlos. Büro der Redaktion: Lange Voorhout 5, Hag.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung

Printed in Austria